



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

*Corso di laurea triennale in Ingegneria dei processi industriali e
dei Materiali*

**Modellazione della vita utile mediante legge di Arrhenius e
legge di Williams-Landel-Ferry di guarnizioni e membrane
in NBR impiegate in un contatore gas.**

Relatore universitario: Prof.ssa Brusatin Giovanna

Laureando: Bertagnoli Davide
Matricola n. 611258

A.A. 2011/2012

SOMMARIO

1. Introduzione	3
2. Materiali utilizzati: LE GOMME	6
2.1 NBR	7
3. Campagna sperimentale	9
3.1 Invecchiamento	9
3.2 Set	12
3.3 Metodo di Arrhenius	14
3.3.1 Esempio applicativo	15
3.4 Metodo di WLF	16
3.4.1 Esempio applicativo	18
3.5 Caratterizzazione	20
3.5.1 Guarnizione 7.148.151	20
3.5.2 Membrana 7.148.150 in compressione	23
3.5.3 Membrana 7.148.150 in trazione	25
4. Raccolta dati	29
5. Elaborazione ed analisi statistica	37
5.1 ANOVA ad una via	40
5.2 risultati ANOVA	41
5.2.1 Compression set membrana 7.148.151	41
5.2.2 Compression set membrana 7.148.150	41
5.2.3 Tension set membrana 7.148.150	42
6. Conclusioni	43
Riferimenti bibliografici	45

CAPITOLO 1

Introduzione

Ho svolto il mio tirocinio aziendale presso Sit la precisa di Padova, leader italiano, nella produzione e distribuzione di componenti e sistemi per il controllo, la regolazione e la sicurezza degli apparecchi a gas, quali schede elettroniche per la gestione degli apparecchi a gas, termocoppie, bruciatori pilota, analizzatori d'atmosfera, sensori di temperatura e pressostati valvole e sensori.

Prima di spiegare la mia attività all'interno dell'azienda è necessaria un'introduzione che esula dal contesto ingegneristico; infatti la legge italiana (art. 19, comma 2, del decreto legislativo 2 febbraio 2007, n. 22 di attuazione della direttiva 2004/22/CE relativa agli strumenti di misura MID) prevede che tutti i vecchi contatori gas che necessitavano l'uscita del tecnico per la lettura siano sostituiti con contatori totalmente automatici e monitorati a distanza. SIT ha vagliato in passato l'idea di inserirsi nel mercato dei contatori gas proponendo diversi modelli di contatore, nella fattispecie quattro, due dei quali installabili in abitazioni per utenze limitate e consumi di gas non eccessivi, rispettivamente il contatore G4



(in figura 1.1)

e G6 e due installabili in utenze i cui consumi sono molto elevati come ad esempio in industrie o capannoni quali i G16 e G25.

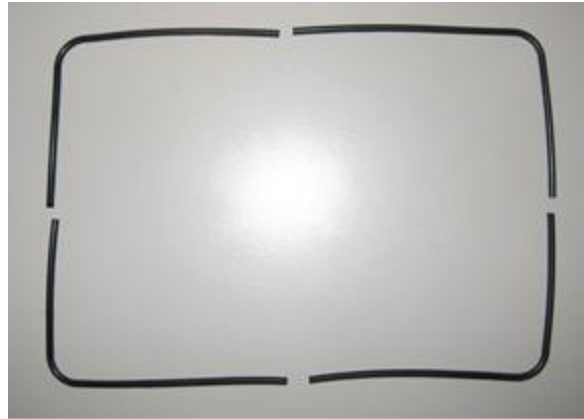
1.1 contatore G4

I contatori di cui mi sono occupato insieme al mio relatore aziendale sono i G4.

La mia parte di progetto prevedeva di focalizzare l'attenzione su due elementi di gomma fondamentali del contatore ovvero sull'O-ring 7.148.151 e sulla membrana 7.148.150 (figura 1.2) dei quali sono stato incaricato di stimare la vita utile tramite utilizzo del modello di Arrhenius e di WLF.



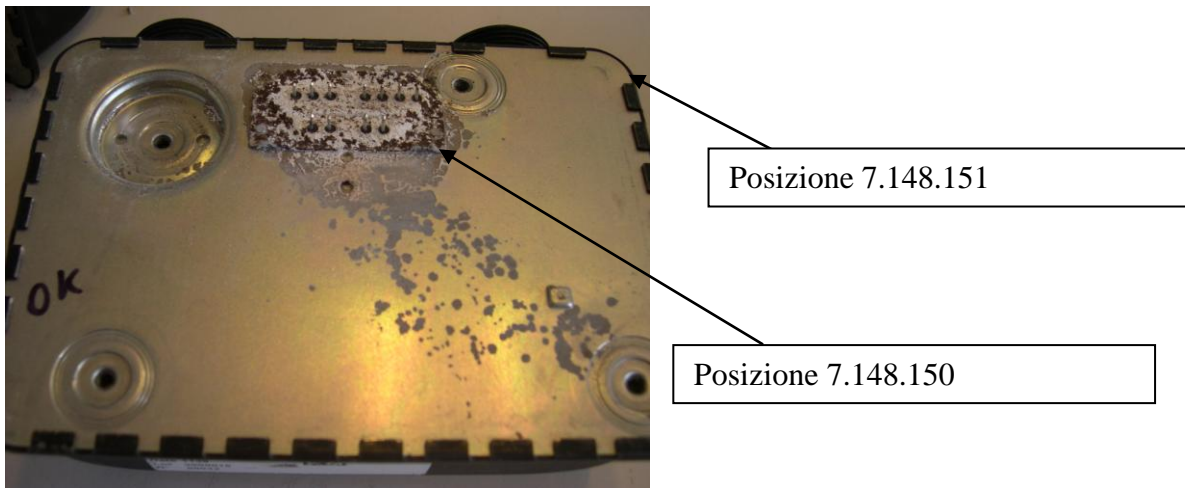
1.2 membrana 7.148.150



1.3 O-ring quadrato 7.148.151

L'O-ring serve ad isolare il gas all'interno del contatore rispetto all'esterno e lo stesso compito è svolto dalla membrana; all'interno del contatore questi non sono gli unici elementi in gomma, ma sono presenti altri due o-ring circolari; tuttavia non vi verrà posta attenzione per i seguenti motivi: innanzitutto per un problema di forma poiché l'O-ring circolare è già stato studiato in passato, inoltre all'interno del contatore ha una funzione di importanza ridotta rispetto ai due componenti che devo analizzare. Le parti in esame, infatti, servono ad isolare l'interno dall'esterno per evitare fughe nocive di gas, mentre gli o-ring circolari servono per isolare il condotto interno in cui scorre il gas rispetto alla carcassa del contatore. In altre parole se si avesse un problema di perdita causata dagli o-ring circolari si avrebbe un'errata misurazione del flusso di gas che viene consumato dall'utenza; questo è un problema grave, ma non mina la sicurezza dell'individuo, sicurezza che sarebbe evidentemente messa a rischio da eventuali fughe dalla carcassa verso l'esterno. Ciò che si chiede alle membrane che devo analizzare è dunque un grado di tenuta duratura e costante; e qui si spiega la mia attività in azienda, ovvero la stima di quanto questi componenti possano durare nel tempo garantendo performance coerenti con le normative. Per analizzare la vita utile è

necessario valutare come i componenti in esame siano situati all'interno del contatore al momento della chiusura: il componente 7.148.151 è posto in compressione tra le piastre, mentre la membrana 7.148.150 è posta in uno stato di doppia sollecitazione ovvero di tensione in corrispondenza dell'uscita dei pin che saranno collegati esternamente all'elettronica e di compressione in corrispondenza del cordolo (figura 1.4). L'analisi della vita utile del cordolo risulta tra le tre la più importante in quanto, svolgendo prove di tenuta, si è visto una perdita proprio in corrispondenza di alcuni punti del cordolo con conseguente corrosione (figura 1.4) e si ipotizza che lo stato di compressione del pezzo non sia sufficiente a mantenere il contatore isolato, e ciò va verificato.



1.4 Corpo misuratore del contatore G4 in cui si è riscontrata una perdita di gas

Per stimare la vita utile è necessario dunque simulare lo stato tensionale (tramite compression set o tension set di cui si farà riferimento in seguito) a cui i pezzi sono sottoposti tramite un trattamento di invecchiamento a diverse temperature. Ma procediamo con ordine analizzando tutti i punti salienti appena esplicitati quali il tipo di gomma, la modalità di stima ed il trattamento di invecchiamento ed infine la campagna sperimentale.

CAPITOLO 2

Le gomme

Le gomme sono materiali macromolecolari reticolabili che possono allungarsi del 100% e possiedono elevata resilienza.

Tra le caratteristiche fondamentali delle gomme vi è quella di essere al di sopra della temperatura di transizione vetrosa a temperatura ambiente (20°-25°) come si evince dalla tabella 2.1

Materiale	Tg
Gomma naturale	≈ - 70° C
SBR	≈ - 60° C
NBR	≈ - 40° C
EPDM	≈ - 90° C
Polibutadiene	≈ - 30° C
Neoprene	≈ - 50° C

2.1 tabella Tg alcune gomme

La reticolazione inoltre può essere variabile ed essa influisce non solo sulle proprietà, ma anche sul processo produttivo. Se una gomma viene reticolata in misura ridotta, essa presenterà delle caratteristiche simili a un materiale termoplastico, cioè con l'aumentare della temperatura essa diventa più flessibile. Mediante vulcanizzazione con zolfo o altri processi chimici o fisici analoghi, le macromolecole vengono reticolate fino a formare elastomeri che non rammolliscono più a temperature elevate, ma presentano le caratteristiche classiche dei termoindurenti ovvero l'assenza di fusione ad alte temperature sostituita dal sopravanzare del degrado del materiale.

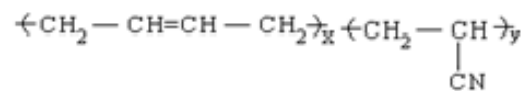
Dopo questo breve preambolo sulle fondamentali caratteristiche delle gomme risulta necessario focalizzare l'attenzione sul tipo di gomma che dovrò analizzare ovvero la gomma butadiene-acrilonitrile (NBR).

2.1 NBR

Un copolimero di acrilonitrile e polibutadiene fu introdotto per correggere uno dei difetti più gravi del semplice polibutadiene: la scarsa resistenza agli olii.

Ed è proprio l'elevata resistenza agli olii unita alla resistenza all'elevata temperatura (dovuta alla polarità dell'ACN) e la bassa permeabilità ai gas che hanno reso negli anni questa gomma ottima per applicazioni che spaziano dal campo dell'isolamento delle autovetture alla costruzione di tubi flessibili o ferodi per freni o membrane isolanti. Questo materiale ha tuttavia dei punti deboli causati soprattutto dall'inserimento di un monomero polare: la scarsa resistenza a solventi quali chetoni, esteri benzene e toluene uniti ad una resistenza agli agenti atmosferici molto limitata in quanto il legame $C\equiv N$ possiede elevata affinità con l'ossigeno dell'aria; per evitare questo problema spesso lo si usa dopo averlo lubrificato con olii e se ciò non è possibile lo si usa aggiungendo alla miscela del PVC.

In figura è possibile vedere l'unità ripetitiva di questa gomma, ove x rappresenta la percentuale del co-monomero butadiene e y quella dell'acrilonitrile.



Le percentuali di acrilonitrile possono variare principalmente tra cinque intervalli:

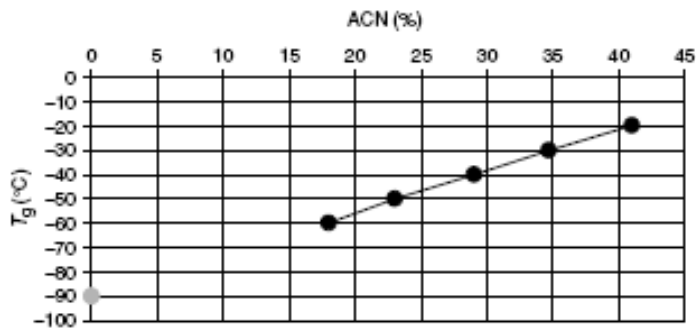
- very low nitriles : 18% - 20% ACN
- low nitriles : 28% - 29% ACN
- medium nitriles : 33% - 34% ACN
- high nitriles : 38% - 39% ACN
- very high nitriles: 45% - 48% ACN.

Le diverse quantità di acrilonitrile ovviamente influiscono sulle proprietà ed in generale all'aumento del contenuto dello stesso si ottengono miglioramenti dal

punto di vista della resistenza agli olii e idrocarburi, processabilità, impermeabilità ai gas e all'aria, resistenza a trazione, resistenza all'abrasione, resistenza al calore e all'invecchiamento.

Tuttavia si ha un peggioramento di resilienza, compression set, velocità di polimerizzazione, flessibilità alle basse temperature.

Un parametro influenzato fortemente dalla presenza di acrilonitrile è la temperatura di transizione vetrosa la quale aumenta in maniera direttamente proporzionale con la percentuale dello stesso (figura 2.1) e ciò è dovuto al fatto che l'aumento dell'ACN porta con un inevitabile aumento di gruppi insaturi $C\equiv N$, facili da rompere e, una volta rotti, utilizzabili come ponte per unire diverse catene reticolando il materiale.



2.1 grafico Tg vs % ACN

Di tutte le caratteristiche sopracitate, quella che è da ritenersi fondamentale è l'impermeabilità ai gas. In SIT la gomma utilizzata ha una componente nitrilica ignota in quanto il fornitore non rivela l'esatta percentuale, ma è possibile evidenziare grazie alla scheda tecnica alcune sue caratteristiche quali la temperatura di utilizzo tra i $-20^{\circ}C$ e gli $80^{\circ}C$ oppure la resistenza a trazione di 13,3 Mpa.

CAPITOLO 3

Campagna sperimentale

3.1 Invecchiamento

Come anticipato l'obiettivo della mia esperienza aziendale prevedeva la modellazione della vita utile dei due componenti in figura 1.2 ed 1.3. I due metodi universalmente utilizzati per predire la vita utile sono il modello di Arrhenius e di William-Landel-Ferry, dei quali però tratterò in seguito al paragrafo **3.3** e **3.4**.

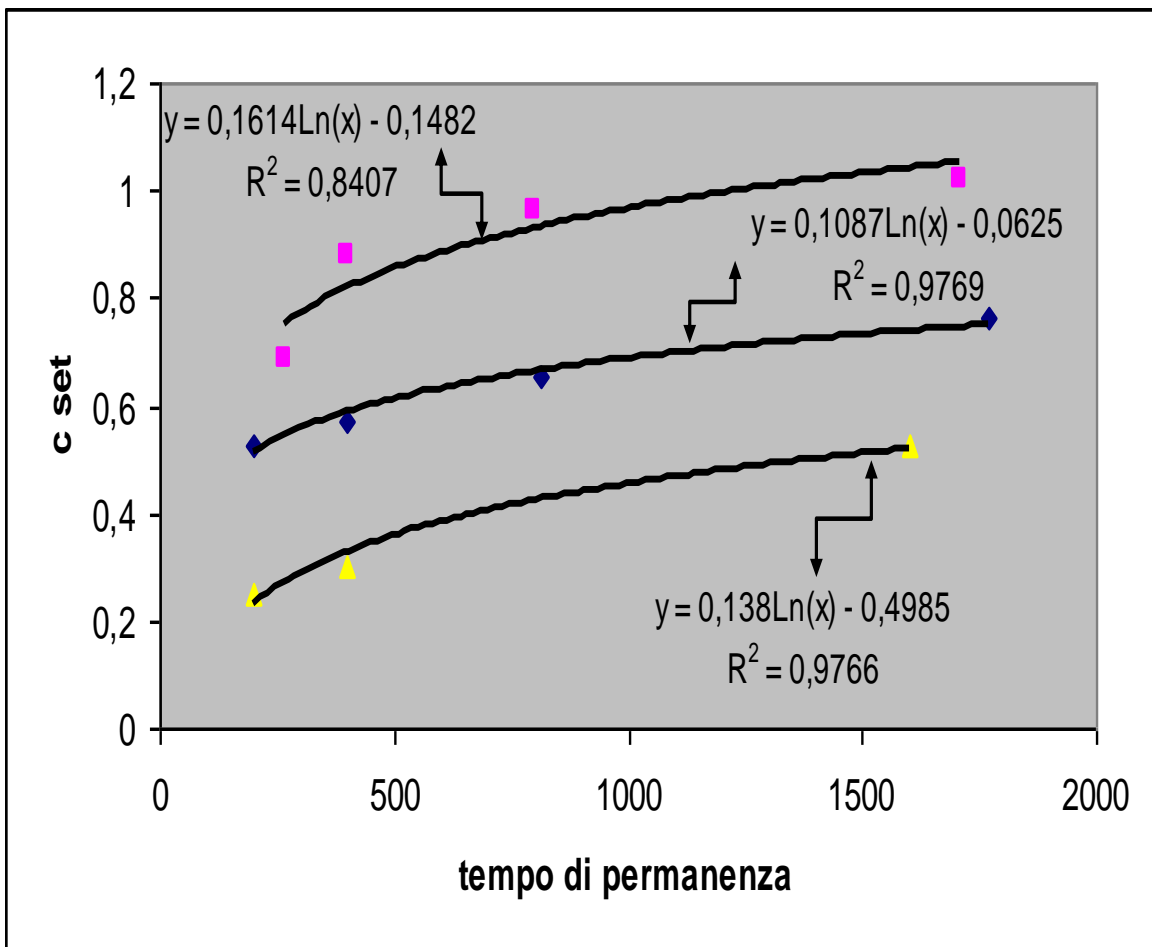
Per stimare la vita utile è possibile utilizzare come parametro il tempo di rilassamento, se non fosse che industrialmente è improponibile avendo l'esperimento tempi di svolgimento lunghissimi, dal momento che deve simulare le condizioni di permanenza del pezzo in tensione o compressione per tutto il tempo che richiede la garanzia e/o la normativa. Ciò a cui ha fatto riferimento l'industria è il parametro del set unito all'invecchiamento accelerato per simulare in tempi relativamente brevi ciò che accade per i tempi di esercizio del pezzo in questione a causa di uno stato tensionale .

Per invecchiamento termico si intende quel trattamento in cui i provini (della cui caratterizzazione parlerò al par **3.5**) vengono esposti a temperature elevate, nel nostro caso 60°C, 80°C e 100°C, ed estratti dal forno ad intervalli di tempo prefissati per ri-caratterizzarli. Successivamente si costruisce un grafico che esprime la variazione della proprietà interessate in funzione del tempo di esposizione (figura 3.1) e tramite interpolazione si ricavano i valori del tempo per l'ottenimento del limite desiderato.

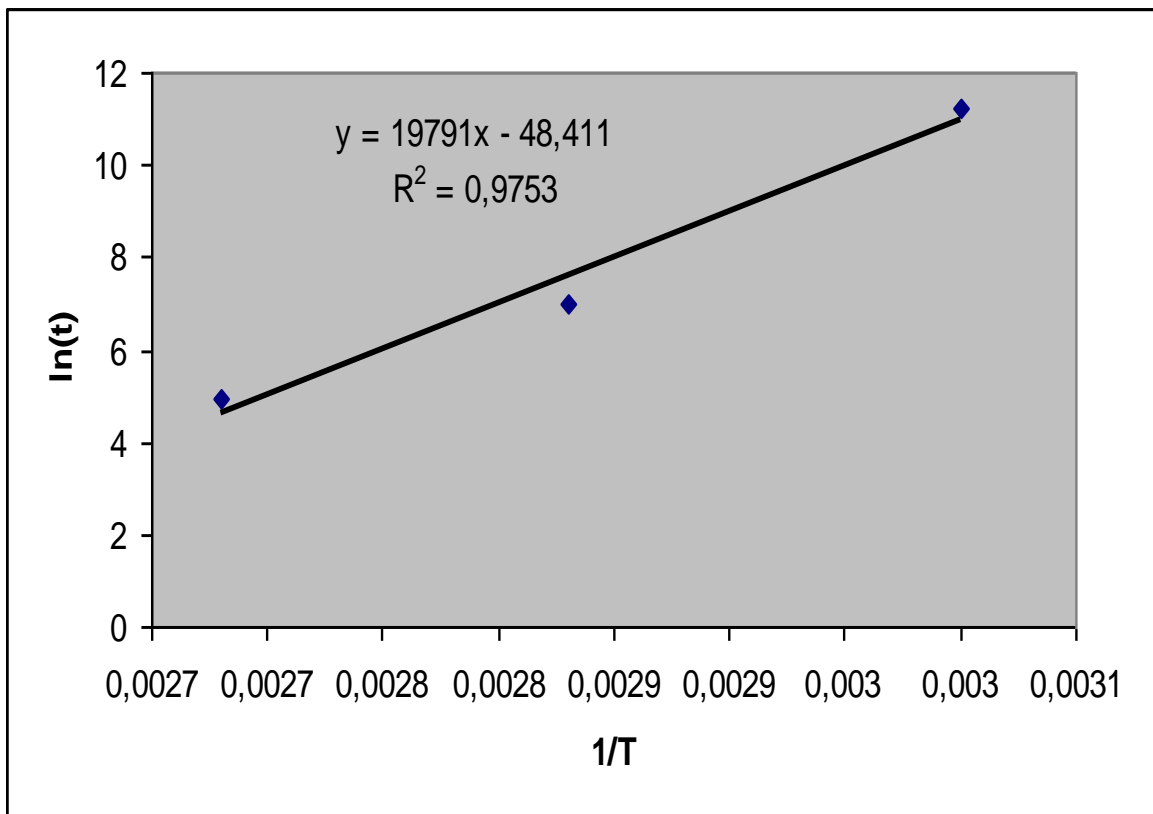
Riportando tale valore (in forma logaritmica) in un grafico in funzione della temperatura si ricava la retta passante per i tre punti(figura 3.2), da cui, per estrapolazione, si ricava il valore limite di temperatura al tempo prefissato. Tutto ciò serve per valutare la legge che lega il degrado del pezzo nel tempo. In definitiva la simulazione ad elevate temperature serve a fornire una legge matematica che verrà usata per estrapolare i valori del degrado riferiti ad una

temperatura di esercizio più bassa con permanenze in esercizio di alcuni anni (e.g 15 anni).

A titolo di esempio e di anticipazione del modello di Arrhenius si veda quanto segue: sopra è rappresentata la legge che lega la caratteristica cercata(il compression set con un valore massimo accettabile del 70 %) in funzione del logaritmo del tempo e sotto il grafico che lega il tempo alla temperatura; la parte teorica relativa alla stima sarà spiegata in seguito.



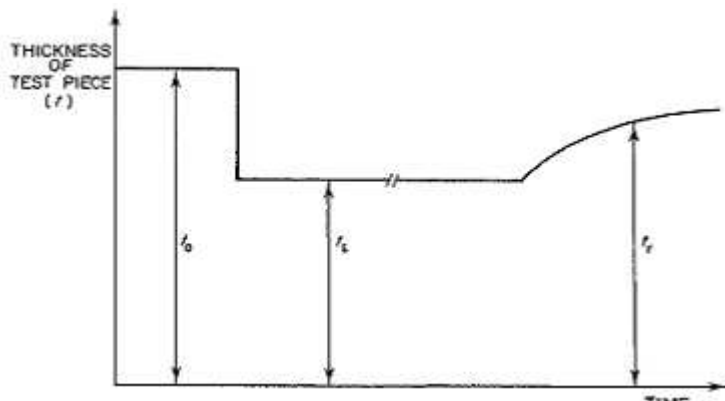
3.1 trend del compression set in funzione del tempo alle diverse temperature 60°C, 80°C, 100°C,



3.2 retta per estrapolazione

3.2 Set

Come affermato in precedenza il parametro del set rappresenta il riferimento industriale per stimare la vita utile di componenti soggetti ad invecchiamento. Il Set rappresenta la capacità di un materiale di recuperare un parametro iniziale dopo che esso è stato sottoposto a sforzi di trazione o compressione. Nel primo caso si parla di tension set mentre nel secondo di compression set. Nel caso in esame sono di fondamentale importanza entrambi, ma da un punto di vista teorico mi soffermo sul compression test focalizzando il fatto che per il tension

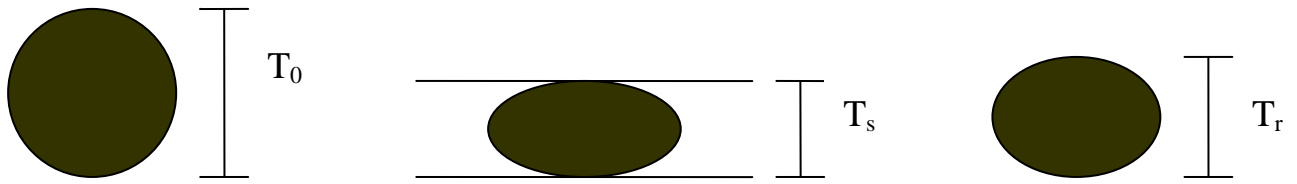


set sia le equazioni sia il comportamento del materiale sono analoghi. I pezzi che analizzerò saranno posti in compressione tra due piastre metalliche regolate tramite degli spessori normati; la misura consiste nel valutare lo spessore tramite

comparatore millesimale prima di comprimere e dopo la compressione per valutare a distanza di tempo quanto spessore la gomma in questione abbia recuperato. Dunque già s'intuisce che la caratterizzazione per quanto riguarda il caso della compressione consisterà nel misurare lo spessore dei vari provini. In generale il comportamento è visibile in figura dove T_0 è lo spessore iniziale, T_s è lo spessore imposto e T_r è lo spessore recuperato; tutti gli spessori vanno espressi in funzione del tempo.

Si vede perciò che dopo un tempo sufficientemente lungo di compressione (di cui si parlerà in dettaglio nel capitolo riguardante la campagna sperimentale) lo spessore aumenta tentando di raggiungere il valore iniziale.

Fisicamente parlando ciò che avviene al pezzo è facilmente capibile osservando la figura 3.3 che segue in cui è mostrata la cronologia di un pezzo sottoposto a compressione.



3.3 cronologia di un pezzo sottoposto a compressione

Il set è definito in funzione della deformazione applicata o in funzione dello spessore iniziale; in generale si determina con la seguente espressione:

$$C_{set} = \frac{T_0 - T_r}{T_0 - T_s}$$

ed analogamente il tension set è definito come:

$$T_{set} = \frac{T_s - T_r}{T_s - T_0}$$

con significato dei T_i già esplicitati.

È possibile dunque fare qualche considerazione prima di procedere con la parte sperimentale. Innanzitutto è possibile vedere che se il valore del compression o tension set è uguale a zero non vi è differenza tra spessore iniziale e recuperato ovvero il pezzo ha ripristinato totalmente il suo spessore. Al contrario, se lo spessore tende ad uno, o addirittura lo raggiunge, significa che il numeratore e denominatore sono equivalenti e ciò sta a rappresentare il fatto che non vi è spessore recuperato ossia il pezzo ha subito una deformazione permanente.

Oltre ad ottimizzare i tempi per un esperimento che potrebbe durare molti anni, l'utilità dell'analisi del set sta nel fatto che, stabilito il valore massimo di deformazione accettabile ($c_{set} = 0,7 = 70\%$), si ottiene il tempo necessario per raggiungere questo valore alle diverse temperature.

3.3 Metodo Di Arrhenius

Il metodo di Arrhenius è uno dei due metodi proposti ed utilizzati per la stima della vita utile dei componenti polimerici in esame. Esso viene utilizzato quando ciò che causa la degradazione è un fattore principalmente chimico (a differenza di WLF che da migliori risultati quando il degrado è di tipo fisico), ciò non toglie che questo metodo possa essere utilizzato in occasioni in cui la chimica del materiale non venga intaccata a causa di reazioni, ma dalla permanenza in ambienti degradanti. Le gomme, infatti, se esposte al calore possono essere soggette a diversi tipi di cambiamenti sia fisici sia chimici e tutto dipende dal tipo di trattamento, inteso sia come tempo di permanenza in forno sia come temperatura di esposizione. Come conseguenza si ha che lunghi periodi di esposizione sono generalmente causa di degradi, con progressiva variazione delle proprietà chimico-fisico-meccaniche.

Da ciò deriva che il modello di Arrhenius riesce a descrivere con una discreta precisione l'andamento di una proprietà del materiale sottoposto a invecchiamento accelerato in quanto, come suddetto, esso consiste nel simulare per tempi brevi il degrado chimico-fisico che si avrebbe per tempi di esercizio molto lunghi a temperatura ambiente (20 / 25 °C) molto più basse rispetto a quelle di trattamento (60/ 80/ 100 °C).

Analiticamente la legge di Arrhenius risulta essere:

$$K = A * e^{(-E^{\circ}/RT)}$$

dove

- K = velocità specifica di reazione;
- E° = energia di attivazione;
- R = costante dei gas (8,314 J/mol*K);
- T = temperatura assoluta;
- A = fattore di frequenza (costante).

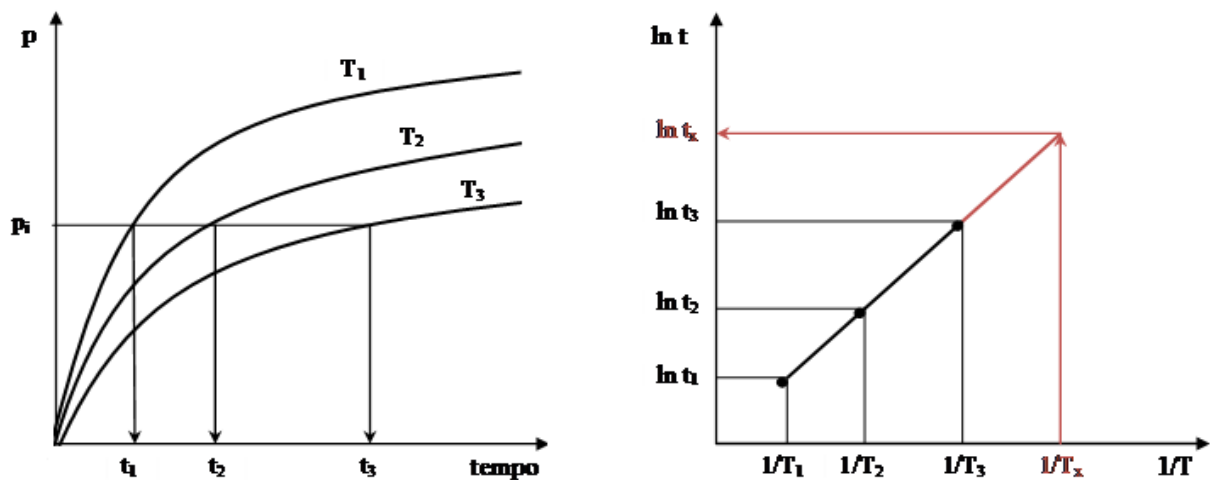
È possibile ora scriverla in forma logaritmica e risulta:

$\ln(K) = \ln(A) - E^\circ/RT$; se ora ponessimo $y = \ln(k)$, $1/T = x$, $\ln(A) = b$ ed $-E^\circ/R = c$ otterremmo l'equazione di una retta infatti con queste sostituzioni risulta:

$$y = cx + b$$

il che mostra una relazione lineare tra tempo e reciproco della temperatura. Si veda l'esempio che segue per capire la metodologia di applicazione del metodo

3.3.1 Esempio applicativo



3.4 Andamento generico in funzione del tempo e andamento del logaritmo del tempo in funzione della temperatura

Operativamente, come suddetto al paragrafo in cui trattavo dell'invecchiamento, si valutano le variazioni del valore della proprietà prescelta, nel nostro caso saranno il compression set o il tension set, in funzione del tempo di esposizione in forno a una determinata temperatura. Così facendo otterremo, per ogni temperatura, la variazione della proprietà indagata (figura 3.4 a sinistra); il valore di soglia della proprietà lo si trova spesso sulle normative (misuratori di gas a membrana UNI EN 1359:2006) come nel caso in esame, ed esso, sostituito ad y ci dà il tempo di cedimento a quella specifica temperatura, ovvero il tempo t_1 per la temperatura 1, il tempo t_2 per la temperatura 2 ed infine t_3 per la temperatura 3. A questo punto si riportano i logaritmi dei tempi di cedimento in un grafico in funzione degli inversi delle temperature di esposizione (figura 3.4 a destra) e si

interpolano i punti con una retta. Quella ottenuta è la retta $Y = cx + b$ esplicitata in precedenza e ci permette, inserendo la temperatura di condizione ambientale a cui si prevede che il pezzo dovrà lavorare, di stimare per quanto tempo esso potrà restare in esercizio senza andare in contro al degrado definitivo del materiale, cioè il valore soglia della proprietà.

In definitiva il modello di Arrhenius ci permette di predire un cambiamento della proprietà y dopo un dato tempo alla temperatura di esercizio utilizzando una temperatura più alta alla quale si può ottenere lo stesso grado di cambiamento in un tempo più corto e sperimentalmente più accessibile. Tuttavia il modello possiede delle lacune dovute al fatto che ciò che si fa è una previsione, ciò induce un errore di tipo inferenziale in quanto applichiamo alla popolazione ciò che vediamo in un campione in cui viene fatta dell'extrapolazione con una retta che sperimentalmente non avrà mai il coefficiente di correlazione uguale a uno. Inoltre questo metodo dà buoni risultati quanto più i test accelerati sono condotti per periodi lunghi e quanto più vasto è l'intervallo di temperature in cui si conosce l'andamento della proprietà y .

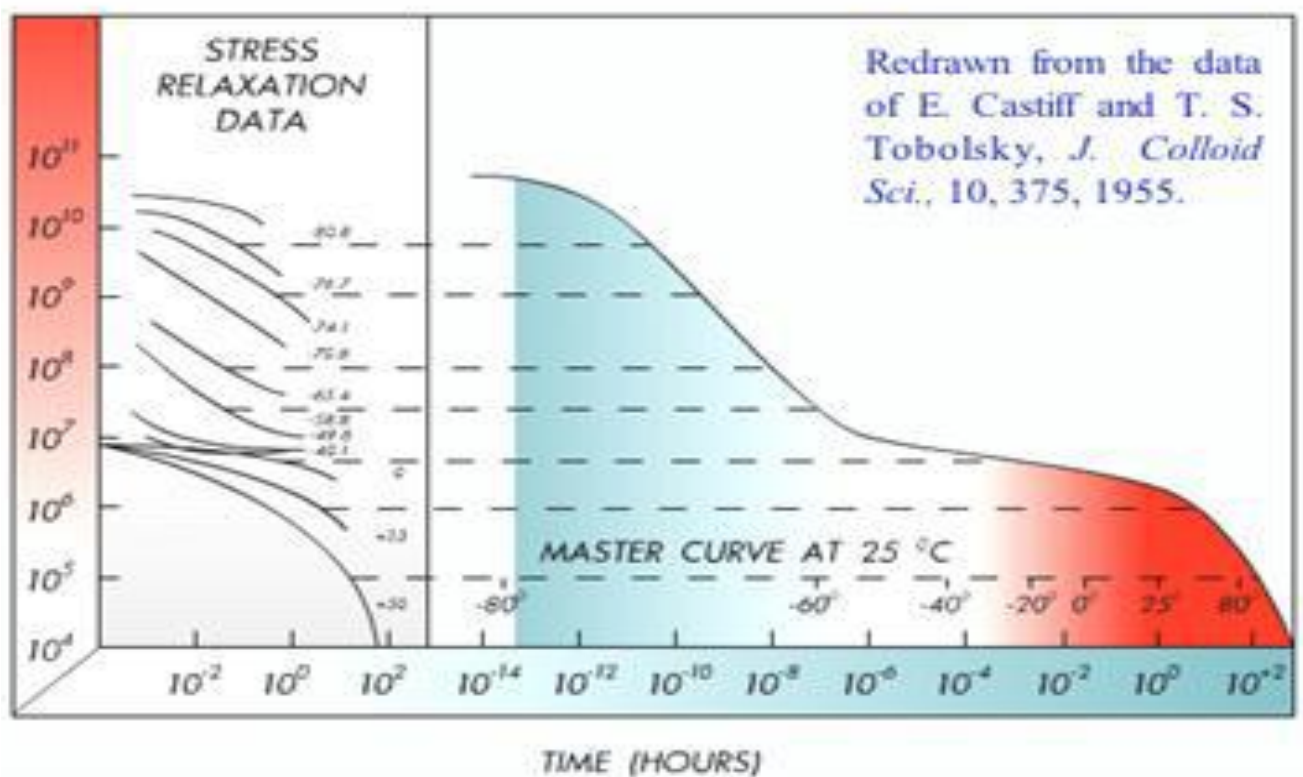
3.4 Metodo Di Williams Landel Ferry

Il secondo metodo che utilizzerò è il metodo di Williams-Landel-Ferry; questo metodo restituisce ottimi risultati se i processi di degrado a cui sono sottoposte le gomme sono di tipo fisico, dovuti ad esempio a scorrimenti viscoelastici causati dallo stato permanente di compressione o tensione del pezzo. Lo sforzo imposto infatti fa traslare nel tempo le catene polimeriche per ottenere una nuova configurazione. Tuttavia a temperatura ambiente, come suddetto è impossibile vedere sperimentalmente fenomeni di creep o rilassamento in tempi industrialmente accessibili, così per stimare la vita utile tramite questo modello ci si serve del principio di equivalenza tempo-temperatura secondo cui una determinata proprietà, che nel caso in questione si tratta del set, di un pezzo in esercizio per un tempo lungo a temperatura ambiente può essere valutata misurando il suo valore a temperature diverse e molto più alte della temperature

ambiente per un periodo di tempo breve ed estendendo i valori delle misure a tempi più lunghi.

Le prove ottenute a diverse temperature per tempi brevi possono essere combinate tra loro per dare la cosiddetta Master Curve relativa a una temperatura di riferimento facendole traslare tutte determinato fattore a_T chiamato fattore di spostamento (diverso per ogni curva).

Per avere una visione più chiara sulla metodologia di costruzione della curva maestra si faccia riferimento alla figura 3.5 che segue.



3.5 Master curve generica

A sinistra sono rappresentati i valori di rilassamento a diverse temperature con la master curve a destra, relativa alla temperatura ambiente di 25 °C.

Il fattore di spostamento a_T è definito come il rapporto tra il tempo reale, t_{reale} , impiegato per raggiungere un particolare valore della proprietà a una certa temperatura e il tempo, t_{mc} , nel quale viene raggiunto lo stesso valore della proprietà nella curva maestra:

$$a_T = \frac{T_{\text{reale}}}{T_{\text{mc}}} \quad (n)$$

Come fu trovato empiricamente da Williams Landel e Ferry, la curva che descrive per un polimero amorfo l'andamento del fattore di spostamento in funzione della temperatura ha la seguente forma:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

in cui c_1 e c_2 sono costanti ottenibili avendo a disposizione almeno il grafico a tre temperature come nel nostro caso e T_s è la temperatura ambiente di riferimento.

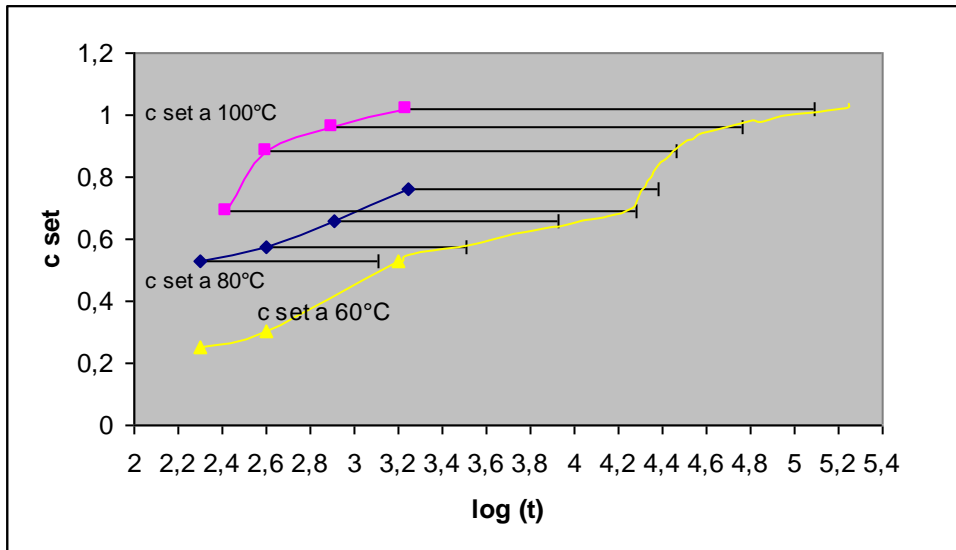
3.4.1 Esempio applicativo

È interessante focalizzare l'attenzione su come viene utilizzato questo metodo e come lo utilizzerò per la mia campagna sperimentale.

Per prima cosa è necessario costruire la curva maestra, perciò, scelta la temperatura di riferimento come quella più bassa ovvero 60 °C, si traslano le curve ottenute a 80°C e a 100°C verso destra fintantoché ogni curva intersechi la successiva. Graficamente è possibile ora ottenere il valore del fattore di spostamento come differenza tra il valore finale di un punto del grafico e il suo valore iniziale, ricordandosi che la differenza è di tipo logaritmico.

Successivamente si costruisce un sistema a 2 equazioni in 2 incognite da cui verranno ricavate le due costanti riferite alla temperatura di 60°C che saranno inserite per ottenere l'equazione generale in cui basterà sostituire la temperatura di interesse per trovare il fattore di spostamento che servirà a trovar il tempo reale basandosi sulla formula suddetta.

Si veda in seguito un esempio relativo a un caso in esame per chiarificare praticamente la situazione (il tutto è riferito al punto 2 del campione 7.148.151 di cui parlerò al capitolo della caratterizzazione).



3.6 esempio grafico di ottenimento di una master curve

In giallo vi è rappresentata la curva maestra con i relativi fattori di spostamento di ogni punto a 80°C e a 100°C. Graficamente si vede che $\log(a_T) = \log(t_{fine}) - \log(t_{inizio})$ e ad 80 gradi è uguale a 0,903 mentre a 100 gradi è uguale a 1,80 perciò il sistema risulta essere:

$$\begin{cases} 0,903 = -C_1(80 - 60) / [C_2 + (80 - 60)] \\ 1,80 = -C_1(100 - 60) / [C_2 + (100 - 60)] \end{cases}$$

E sviluppando si ottiene

- $C_1 = -32,9$
- $C_2 = 708,8$

Da cui

$$\text{Log}(a_T) = 32,9 (T_{\text{amb}} - 60) / [708,8 + (T_{\text{amb}} - 60)]$$

Quindi se sostituissimo il valore della temperatura ambiente troveremo il valore del fattore di scostamento che servirà a trovare il tempo reale secondo la (n); per proseguire nell'esempio $\text{Log}(a_T) = -1,709$ perciò $a_T = 0,0195$ e il tempo reale è uguale al tempo previsto dalla master curve per arrivare ad un compression set del 70 per cento ovvero 19952 ore; ora abbiamo tutti i dati per trovare dopo quanto tempo a 25 gradi avremo lo stesso degrado che si avrebbe a 60 gradi imponendo

un valore limite di compression set del 70 % ovvero $t_{reale} = 19952 / 0,0195 = 1023211$ ore.

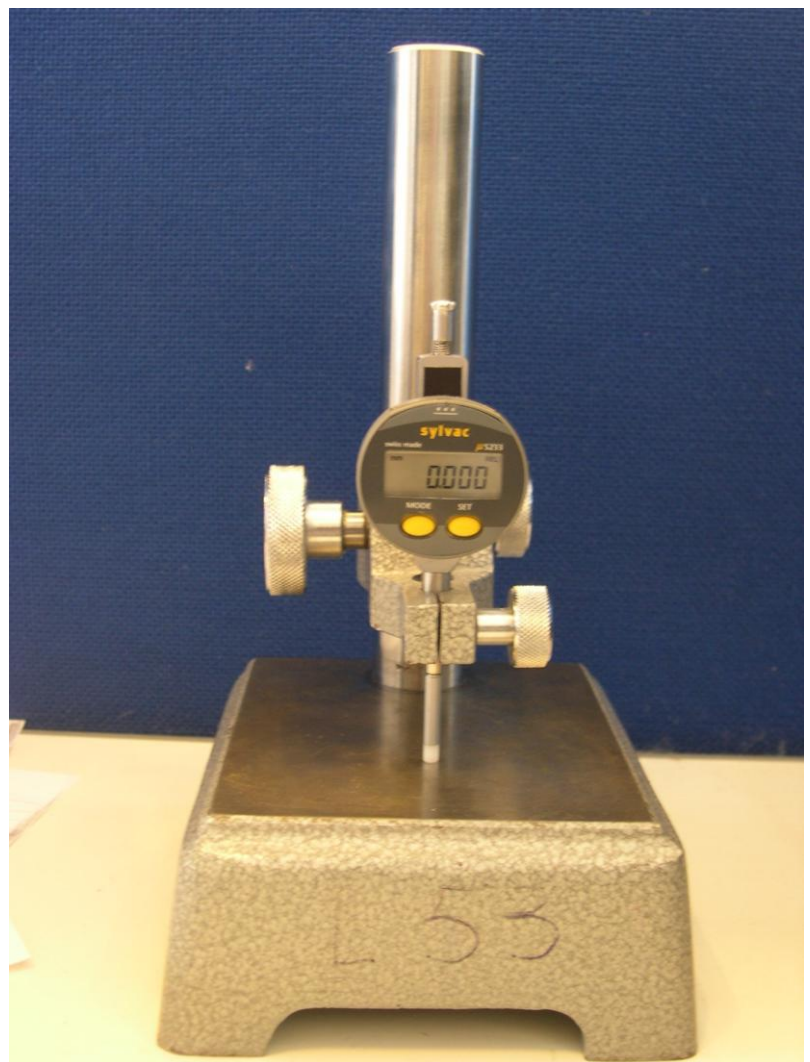
3.5 Caratterizzazione

In questo capitolo parlerò di come ho caratterizzato i pezzi che hanno subito invecchiamento suddividendoli in base al tipo di parametro scelto.

3.5.1 Caratterizzazione della guarnizione

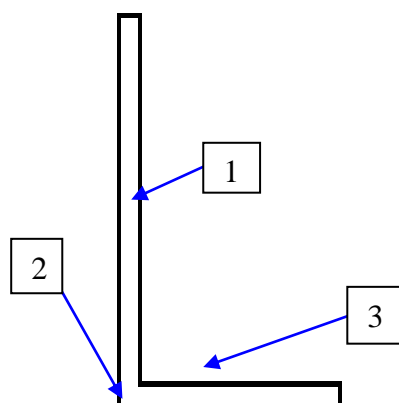
7.148.151

Il compression set, come spiegato in precedenza, serve a valutare il recupero dello spessore di un pezzo sottoposto a trattamento di invecchiamento accelerato. Da ciò risulta chiaro che la caratterizzazione riguarderà una misura dello spessore tramite un comparatore millesimale con sensibilità $\pm 1\mu\text{m}$ in figura 3.7. Tuttavia è necessario focalizzare l'attenzione per ogni pezzo sulla modalità di misura e sul procedimento sperimentale.



3.7 comparatore millesimale

In primo luogo è necessario preparare i campioni tagliando l'O-ring in quattro parti formando di conseguenza, per ogni anello, quattro provini a forma di "L"; tenendo conto della forma vengono selezionati tre punti su ogni campione come segue: il punto 1 sia misurato a metà altezza, il punto 2 sia misurato all'incrocio di base e altezza e il punto 3 sia misurato a metà base . (figura 3.8).



3.8 punti significativi per la caratterizzazione

La triplice scelta ha lo scopo di misurare la risposta della membrana in punti morfologicamente diversi e valutare se la membrana offre risposte diverse in funzione della posizione indagata.

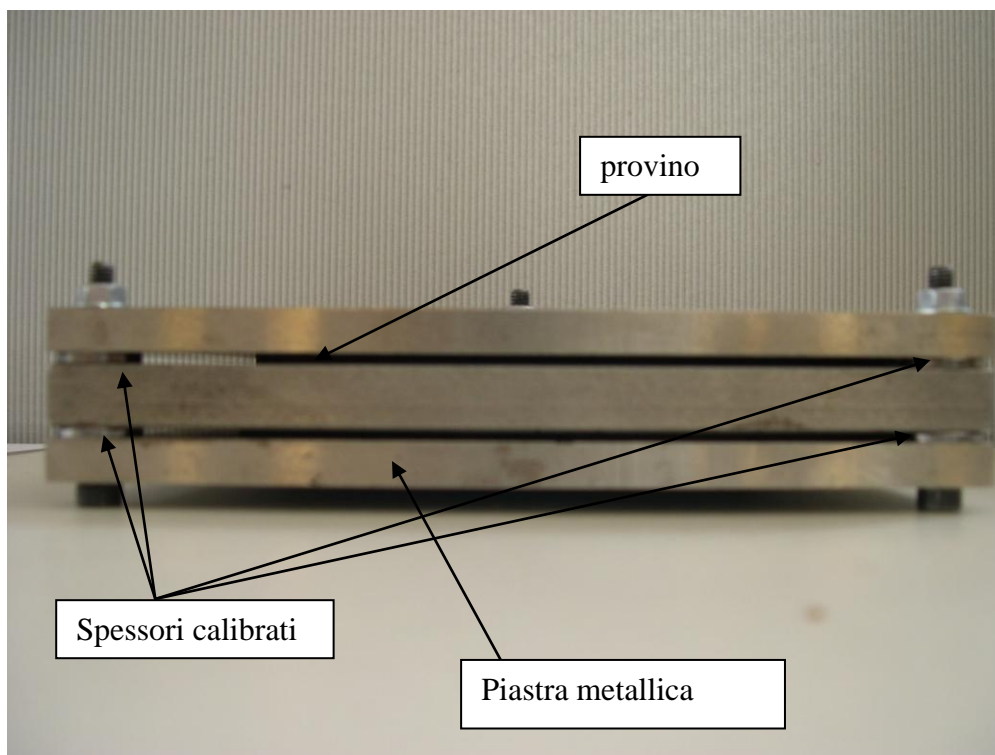
A questo punto bisogna valutare lo spessore d'ogni punto del provino utilizzando il comparatore millesimale applicando un pre-carico di 4,5mm, vale a dire tarando il comparatore nel seguente modo: si imposta a zero millimetri il display del misuratore e si scende lentamente fino al contatto con la piastra base fintantoché il display non segna 4,5 mm, arrivati al valore desiderato si blocca il misuratore e si reimposta il display a zero millimetri. A questo punto è necessario scegliere quali valori di spessore vadano imposti ai provini prima di essere riposti negli incubatori termostatati per dare il via al trattamento di invecchiamento (nel caso in esame 1,85mm e 2mm) e la durata della permanenza di ogni set di provini alle varie temperature; si evidenzia ora la necessità di un approfondimento sulla numerosità campionaria: si utilizzino sei campioni ad "L" per ogni durata di permanenza negli incubatori, per ogni temperatura e per ogni spessore.

A 60°C le durate di permanenza scelte sono: 400 ore, 800 ore, 1600 ore, 3200 ore, 6400 ore.

A 80°C le durate di permanenza scelte sono: 200 ore, 400 ore, 800 ore, 1600 ore, 3200 ore.

A 100°C le durate di permanenza scelte sono: 200 ore, 400 ore, 800 ore, 1600 ore, 3200 ore.

Una volta misurati gli spessori dei campioni si inseriscono tra due piastre metalliche (figura 3.9) un set degli stessi con gli spessori calibrati, chiudere e depositare il tutto negli incubatori e tenere conto del momento esatto di inserimento in quanto esso servirà per valutare quando ogni set ha trascorso in forno il tempo stabilito precedentemente.



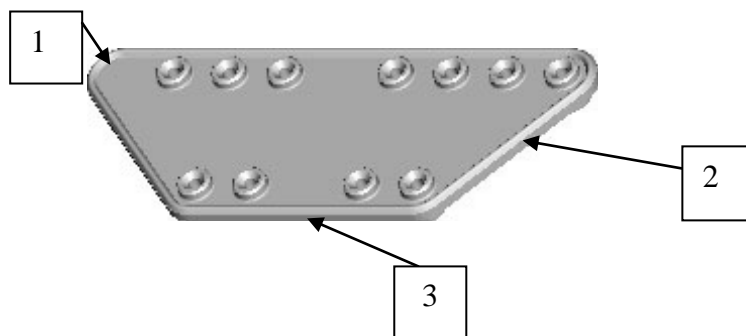
3.9 piastre con provini pronti per il compression set

Trascorso questo tempo si estraggono le piastre e, considerando come tempo iniziale di rinvenimento (recupero graduale dello spessore) il momento esatto in cui esse vengono aperte, si misurano gli spessori dei tre punti di ogni provino ad intervalli di tempo fissati e.g. dopo 3ore dall'estrazione, dopo 8 ore, dopo 24ore, dopo 48ore, dopo 72ore, dopo 96 ore e dopo un tempo necessario affinché si abbia il recupero totale dello spessore e.g. 800 ore. Successivamente si calcoli in compression set come sopra.

Purtroppo il tempo a me concesso per il tirocinio non ha permesso di vedere lo spessore a 3200 ore ed a 6400 ore dall'inserimento in forno ma è possibile comunque procedere con l'analisi in quanto bastano le misure del compression set per tre tempi di permanenza tenendo però in considerazione che le estrapolazioni potrebbero risultare meno precise in quanto l'intervallo risulta ridotto rispetto a quello programmato.

3.5.2 Membrana 7.158.150 in compressione

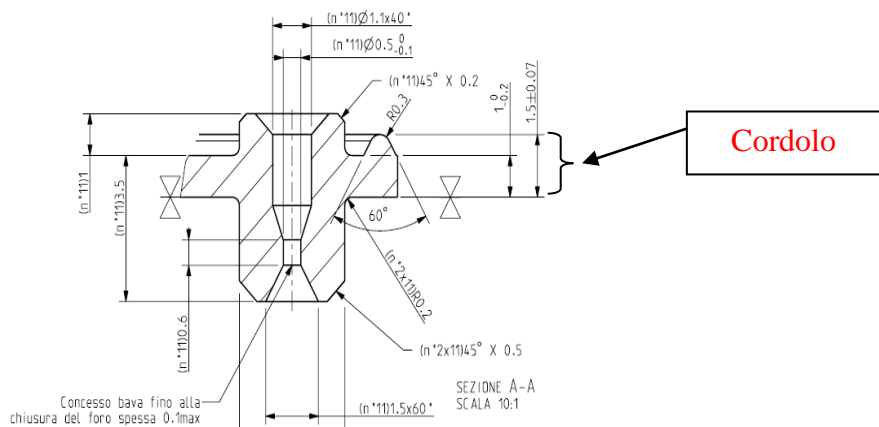
Come per il componente precedente è necessario selezionare tre punti morfologicamente diversi, per poter ottenere risultati di rilievo una volta che sarà calcolato il compression set. Si scelgano tre punti come in figura 3.10 :



3.10 punti significativi per la caratterizzazione delle membrana 7.148.150

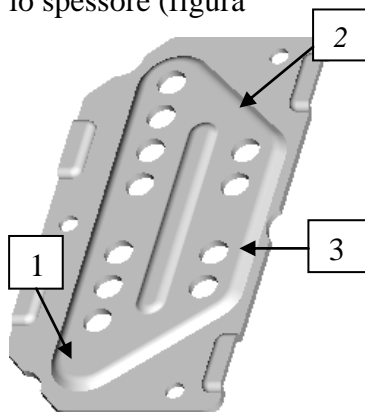
A questo punto bisogna valutare lo spessore di ogni punto del provino utilizzando il comparatore millesimale applicando un pre-carico di 4,5mm, cioè tarando il comparatore come sopra. Un accorgimento tuttavia è necessario infatti, se si presta attenzione ad una sezione del provino, (figura 3.11) è evidente che lo spessore del cordolo è completamente compreso all'interno dell'altezza della membrana; la qual cosa rende impossibile la misurazione precisa del cordolo stesso se il provino fosse appoggiato direttamente sulla piastra. Per evitare tale inconveniente è consigliabile premunirsi di un blocchetto metallico che funga da spessore a cui verrà appoggiato direttamente il cordolo. (foto)

Di conseguenza la base di riferimento per il pre-carico non sarà la piastra dello strumento ma il blocchetto.



3.11 sezione membrana

Una volta misurati i tre punti del cordolo per ogni campione, della cui numerosità si farà riferimento in seguito, si misuri lo spessore della maschera metallica (con il comparatore L 53 e pre-carico di 4,5mm riferito alla base dello strumento) che comprimerà i provini in corrispondenza dei tre punti in cui si è deciso di misurare lo spessore (figura 3.12).



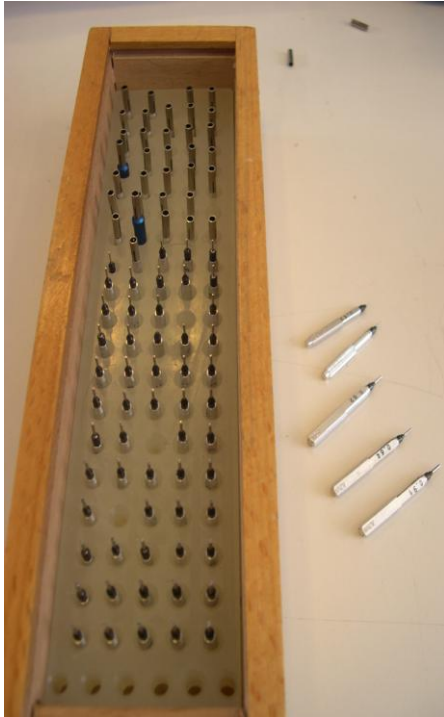
3.12 maschera per compressione

Per questa prova si è deciso di utilizzare due campioni per ogni durata di permanenza negli incubatori, per ogni temperatura per un totale di 24 provini in quanto le permanenze stabilite per questa prova sono di 200 ore, 400 ore, 800 ore e 1600 ore alle temperature di 60°C, 80°C e 100°C... Eseguite le misure sopraelencate si inserisca un provino in ogni piastra e lo si chiuda con una maschera tenendo sempre conto di quale piastrina è associata ad ogni membrana dal momento che esse non sono normate, ma presentano una variabilità di spessore le une rispetto alle altre.

Trascorso il tempo prefissato si estraggano le piastre e si proceda come sopra valutando lo spessore dei tre punti a tempi progressivi dall'estrazione.

3.5.3 Membrana 7.158.150 in trazione

Nel caso in esame lo stato di tensione è generato da undici pins metallici dal diametro compreso tra un millimetro e un millimetro e cinque centesimi; infatti essi vengono inseriti nei fori della membrana la quale possiede una larghezza nominale di mezzo millimetro imponendo un allargamento di diametro(fig 3.12). Ora ciò che è necessario fare per caratterizzare la membrana per il tension set è trovare un modo per misurare diametri così piccoli. All'interno del laboratorio del controllo qualità vi è un microscopio calibrato in grado di misurare diametri della misura interessata, tuttavia sorge un problema evidenziabile analizzando il disegno in sezione di un foro (fig 3.12) : al produttore infatti viene concessa, nel punto più stretto del foro, una bava in fase di produzione perciò non è permesso il passaggio di luce e valutando il diametro al microscopio si rischia di tener conto del valore di diametro più ampio del foro il quale è in uno stato pensionale minore del punto più stretto. In definitiva si rischierebbe di stimare la vita utile di un componente valutando un punto in cui lo stato pensionale non è marcato inficiando la bontà della stima e della previsione. Per questo motivo ho scelto di misurare il diametro tramite dei punzoni calibrati(in figura 3.13, 3.14) utilizzando un metodo del tipo "passa/non passa".



3.13 punzoni calibrati

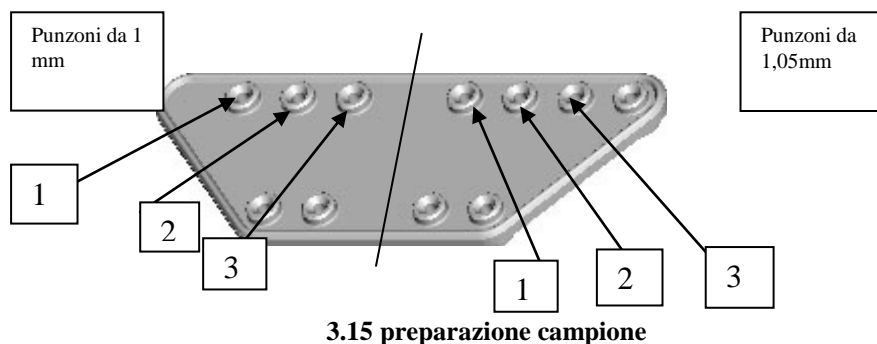


3.14 alcuni punzoni

Esso si svolge come segue: si inizia a misurare il foro con punzoni di diametro basso (0,35mm nel nostro caso ed in generale circa un decimo di millesimo inferiore al diametro che compare nei disegni), l'entrata nel foro dovrebbe essere agevole e per nulla ostacolata, successivamente si prova con punzoni di diametro maggiore finché non verrà notato uno sforzo necessario per fare entrare il punzone di molto maggiore rispetto al punzone precedente. Ciò di cui bisogna tener conto, e ciò è fondamentale per evitare grossolani errori, è che il componente in esame è di NBR ed essendo una gomma ha la capacità di allungarsi tipica degli elastomeri; quindi il rischio è di forzare ad entrare punzoni con diametri molto maggiori di

quello effettivo senza accorgersi di aumenti di sforzo sbagliando di conseguenza la misura; tutto ciò implica che la misura deve essere effettuata con estrema cautela e con mano assolutamente leggera e ferma.

Una volta selezionati, casualmente dalla popolazione, un numero sufficiente di provini (che nel caso in esame sono 24) come verrà successivamente spiegato, si selezionino tre fori su ogni provino che dovranno ospitare i punzoni di un millimetro di diametro e altri tre fori che dovranno ospitare i punzoni da un 1,05 millimetri di diametro cosicché un singolo campione del componente 7.148.150 possa essere tensionato contemporaneamente con entrambi i carichi stabiliti in origine. Lo stato di tensione nasce dal fatto che secondo il disegno il diametro del foro dovrebbe essere di mezzo millimetro nel punto più stretto e tramite inserimento di punzoni lo costringiamo alle misure sopraindicate. Per maggiori chiarificazioni sulla preparazione del campione si veda la figura 3.15.



Ciò che è necessario fare a questo punto, è la misurazione del diametro di ogni foro tramite punzoni calibrati; la misura effettuata è del tipo “passa, non passa” come sopraindicato

Per questa prova si è deciso di utilizzare due campioni per ogni durata di permanenza negli incubatori, per ogni temperatura per un totale di 24 provini in quanto le permanenze stabilite per questa prova sono di 200 ore, 400 ore, 800 ore e 1600 ore alle temperature di 60°C, 80°C e 100°C.



3.16 membrana pronta per essere infornata

Misurati i diametri e scelti i tempi di permanenza alle varie temperature è possibile infornare i provini dopo averli fissati alle piastre grazie alla maschera di acciaio (figura 3.16), ricordandosi ovviamente di inserire all'interno dei fori scelti come base per il tension set i punzoni calibrati rispettivamente da 1mm e da 1,05mm.

Trascorso il tempo prefissato si estraggano le piastre e, considerando come tempo iniziale di rinvenimento (recupero graduale dello spessore) il momento esatto in cui esse vengono aperte, si misurino i diametri dei tre fori di ogni provino ad intervalli di tempo fissati e.g. dopo 3 ore dall'estrazione, dopo 8 ore, dopo 24 ore, dopo 48 ore, dopo 72 ore, dopo 96 ore e dopo un tempo necessario affinché si abbia il recupero totale dello spessore e.g. 800 ore (mantenendo sempre come suddetto un regime di estrema cautela e mano ferma).

Si calcoli quindi il tension set come sopra.

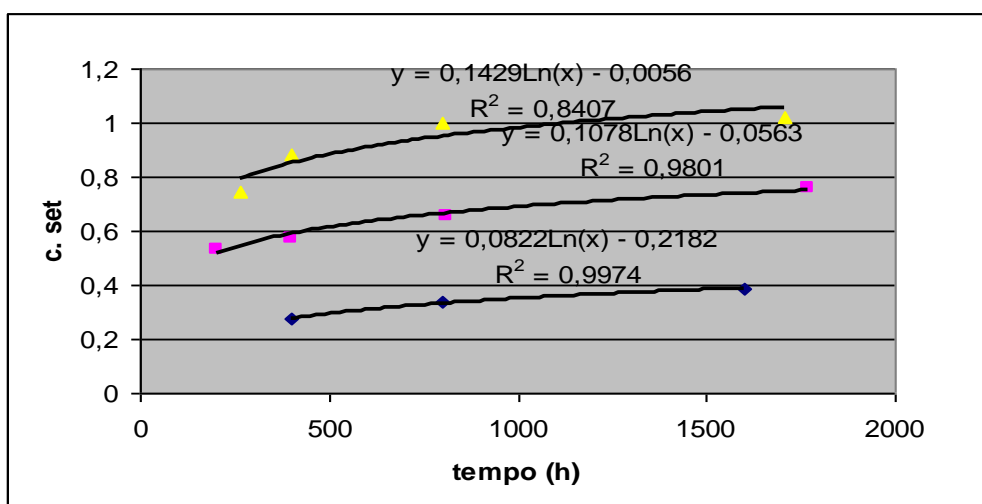
CAPITOLO 4

Raccolta dati

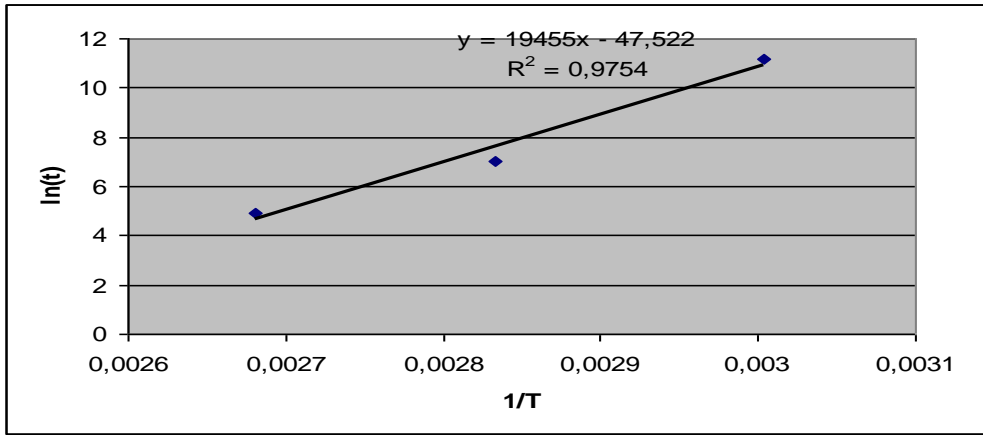
In questo capitolo raccoglierò i risultati grafici della campagna sperimentale ottenuti nella maniera di cui sopra; perciò ci saranno i grafici del compression set in funzione del tempo di permanenza per le due membrane e i grafici del tension set per la membrana 7.148.150. Questi grafici mi saranno utili per stimare la vita utile tramite i due metodi sopraindicati, successivamente dedicherò un capitolo all'analisi dei dati approfondita e statisticamente dettagliata.

I grafici saranno presentati in quest'ordine: compression set membrana 7.148.151 a 2,00mm ed a 1,85 mm per uno dei tre punti in esame; compression set membrana 7.148.150 per tutti tre i punti in esame (la scelta è obbligata dal momento che tra le tre campagne sperimentali questa è la più delicata e la più importante dal momento che le perdite maggiori vengono riscontrate proprio in corrispondenza del cordolo della membrana) e tension set per la membrana 7.148.150 ad 1,00 mm ed 1,05 mm per uno dei tre fori in esame.

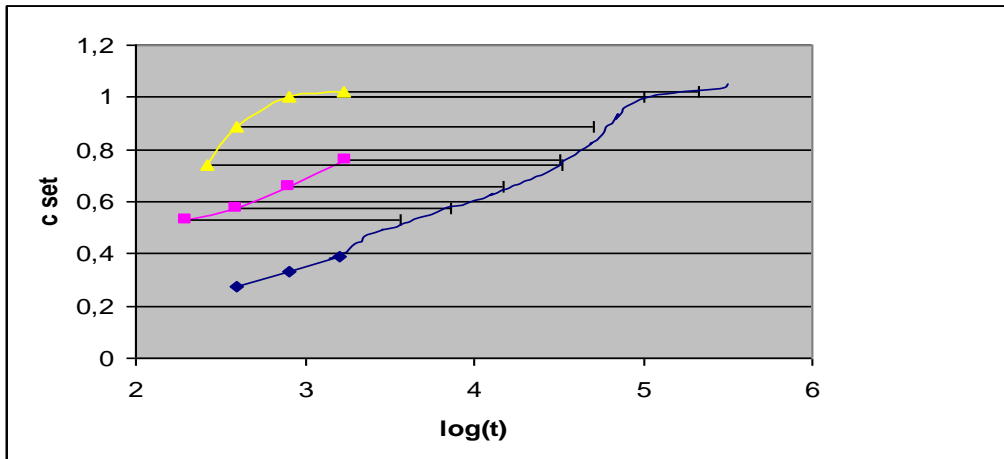
Un'ultima precisazione in merito alla grafica è da ritenersi necessaria infatti ho utilizzato colori diversi per sintetizzare su uno stesso grafico i valori risultanti di compression set alle diverse temperature ossia il blu per la temperatura di 60°C, il rosso per la temperatura di 80°C ed il giallo per la temperatura di 100°C.



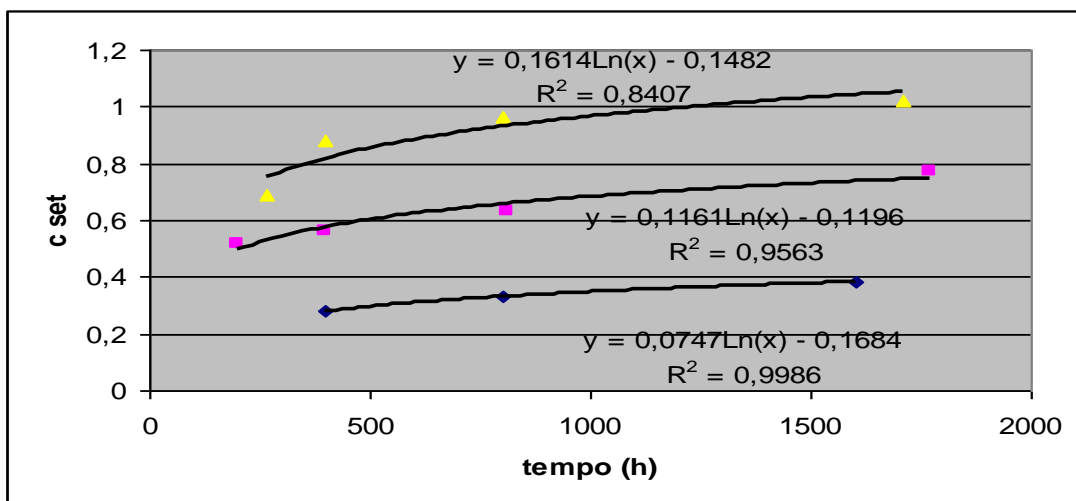
4.1 compression set vs tempo di esposizione per il punto uno della guarnizione 7.148.151 a 2 mm



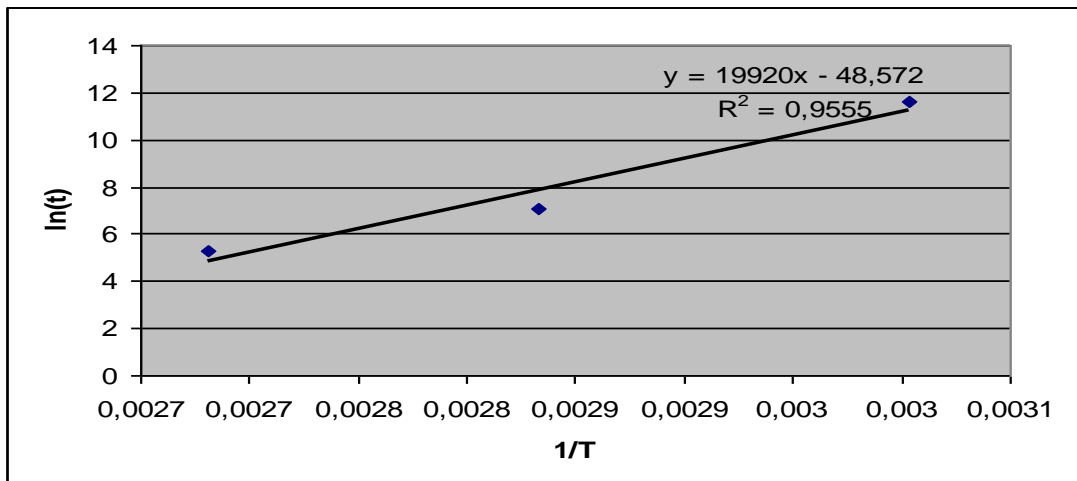
4.2 retta interpolante per il punto uno della guarnizione 7.148.151 a 2 mm



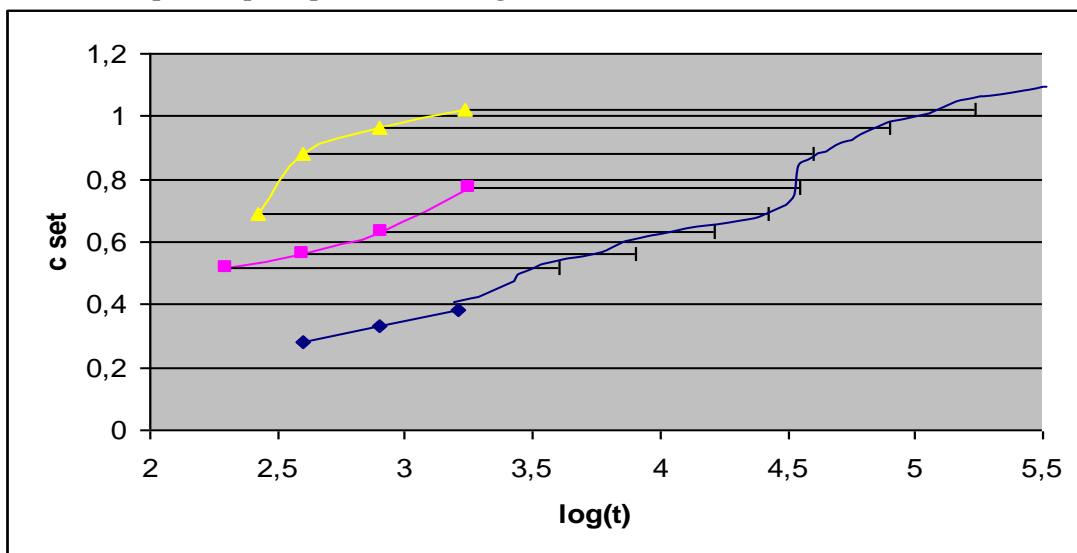
4.3 master curve per il punto uno della guarnizione 7.148.151 a 2 mm



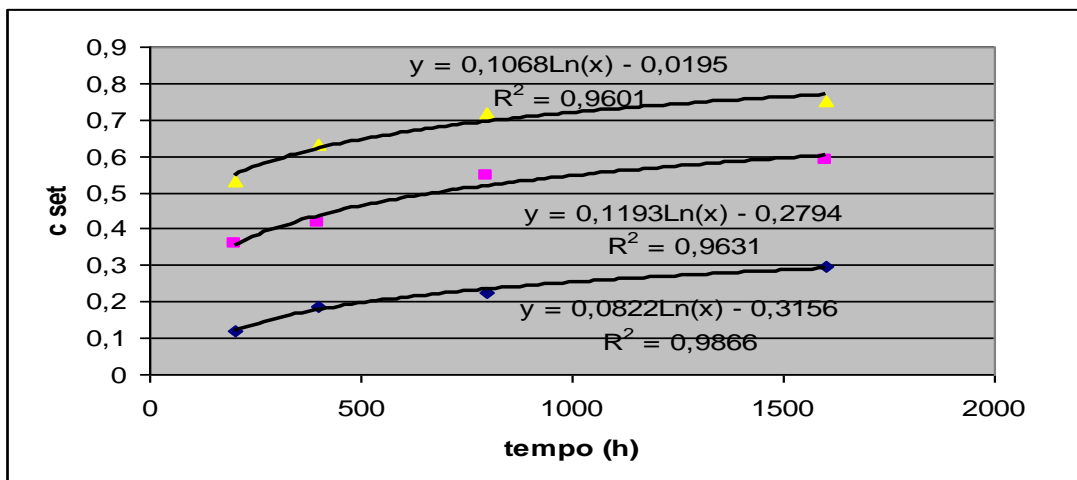
4.4 compression set vs tempo di esposizione per il punto uno della guarnizione 7.148.151 a 1,85 mm



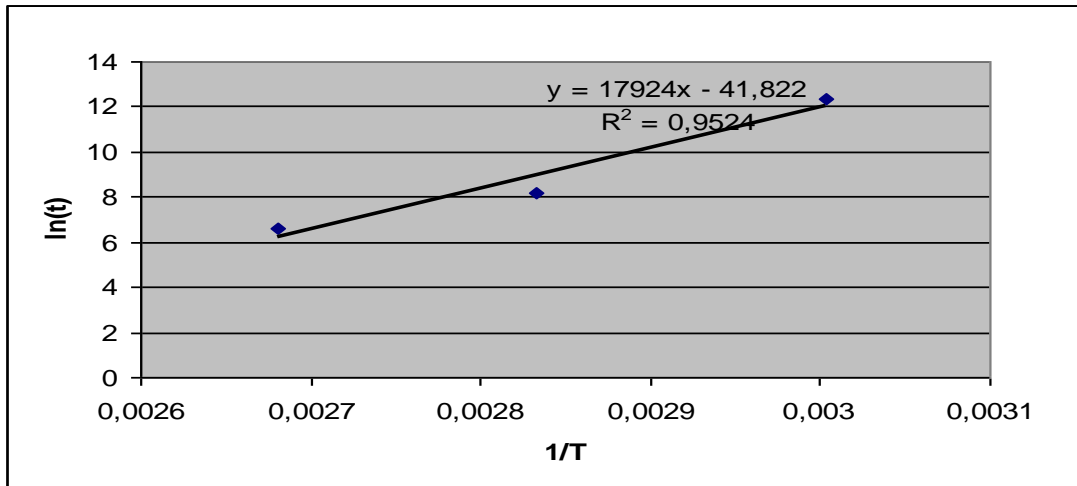
4.5 retta interpolante per il punto uno della guarnizione 7.148.151 a 1,85 mm



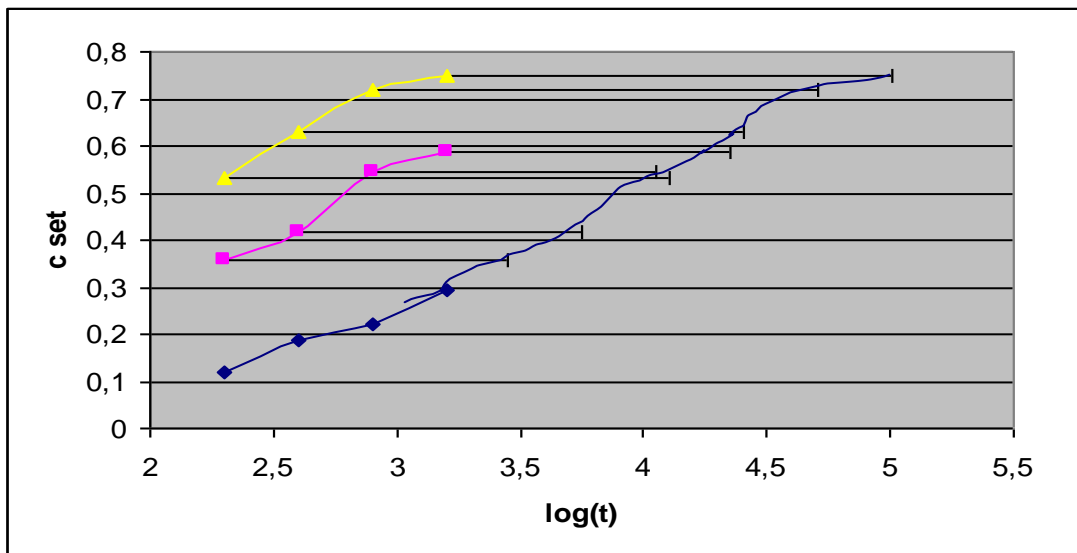
4.6 master curve per il punto uno della guarnizione 7.148.151 a 1,85 mm



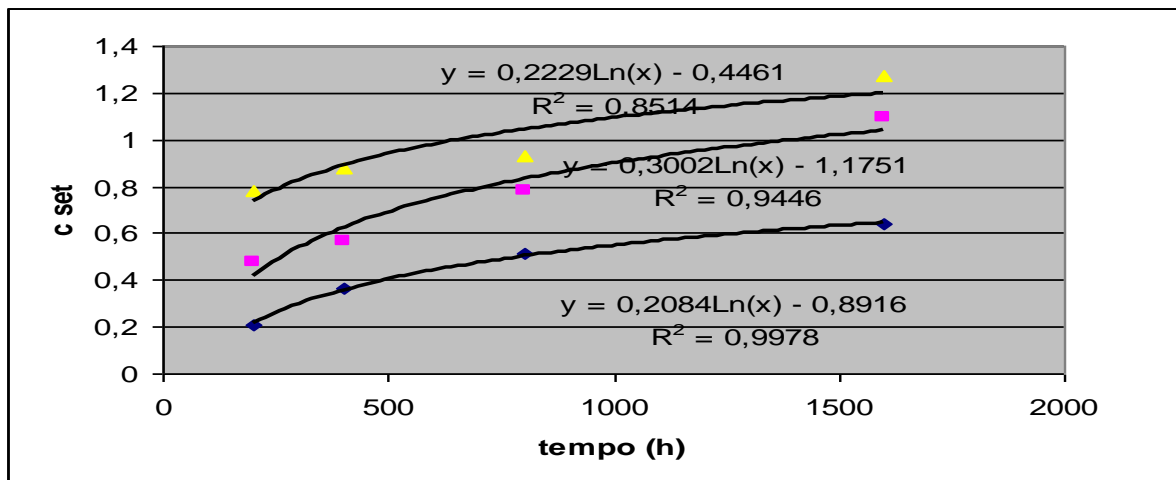
4.7 compression set vs tempo di esposizione per il punto uno della membrana 7.148.150



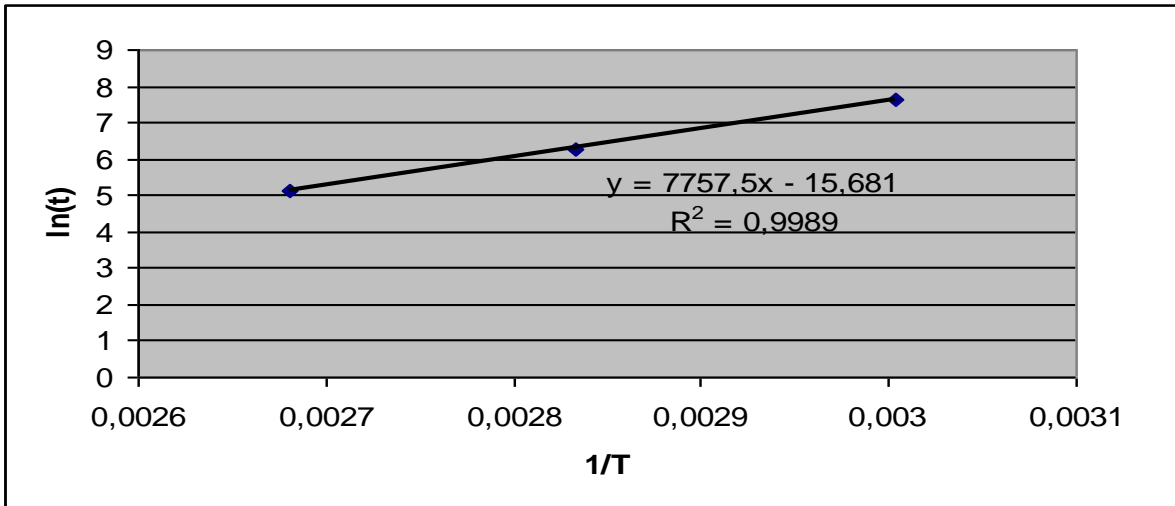
4.8 retta interpolante per il punto uno della membrana 7.148.150



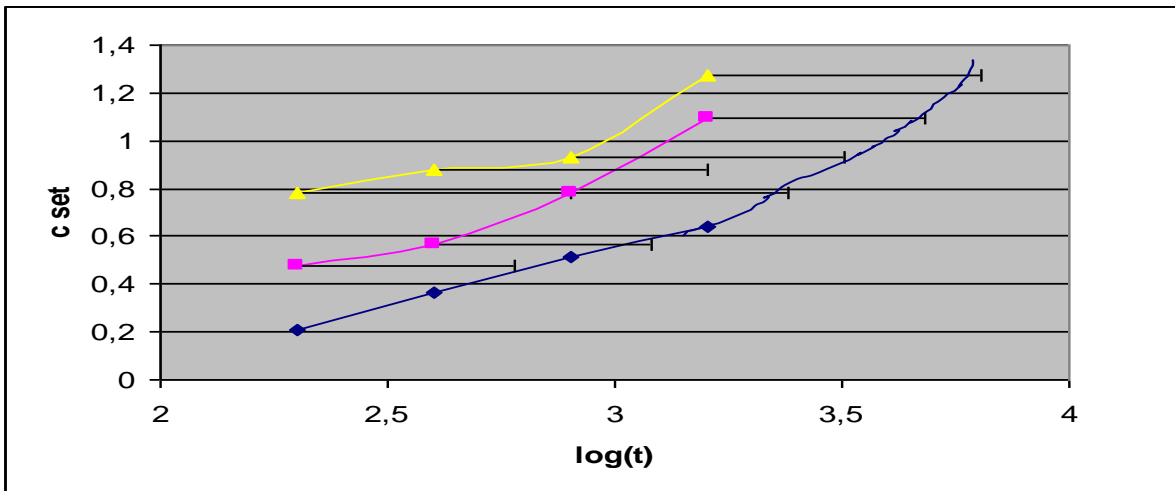
4.9 master curve per il punto uno della membrana 7.148.150



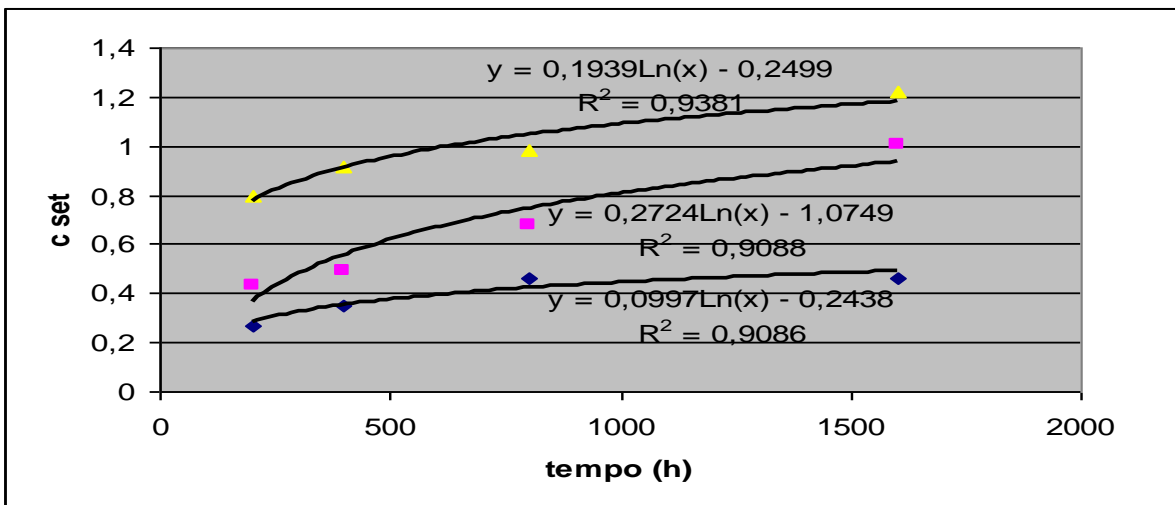
4.10 compression set vs tempo di esposizione per il punto due della membrana 7.148.150



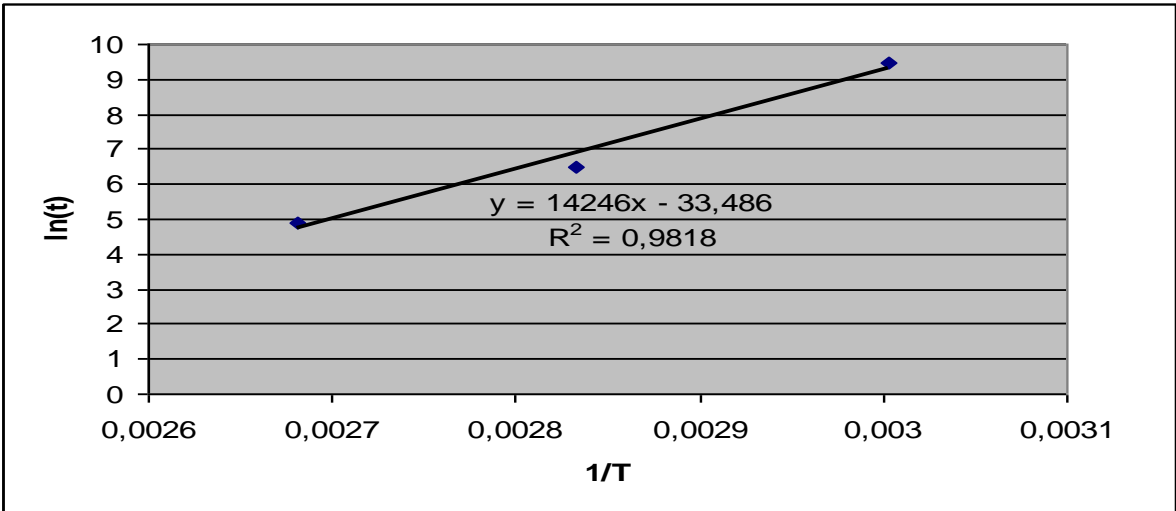
4.11 retta interpolante per il punto due della membrana 7.148.150



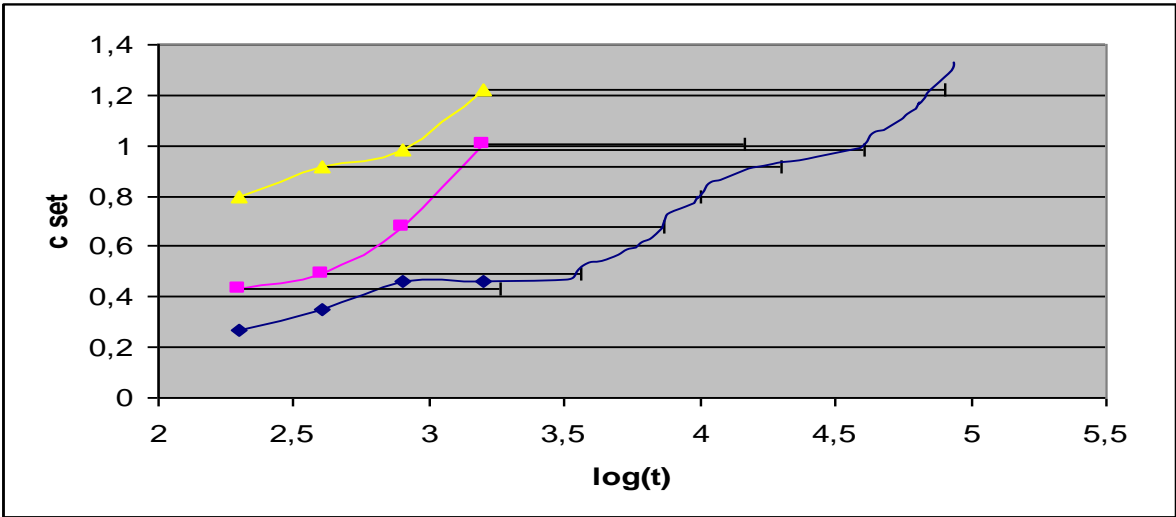
4.12 master curve per il punto due della membrana 7.148.150



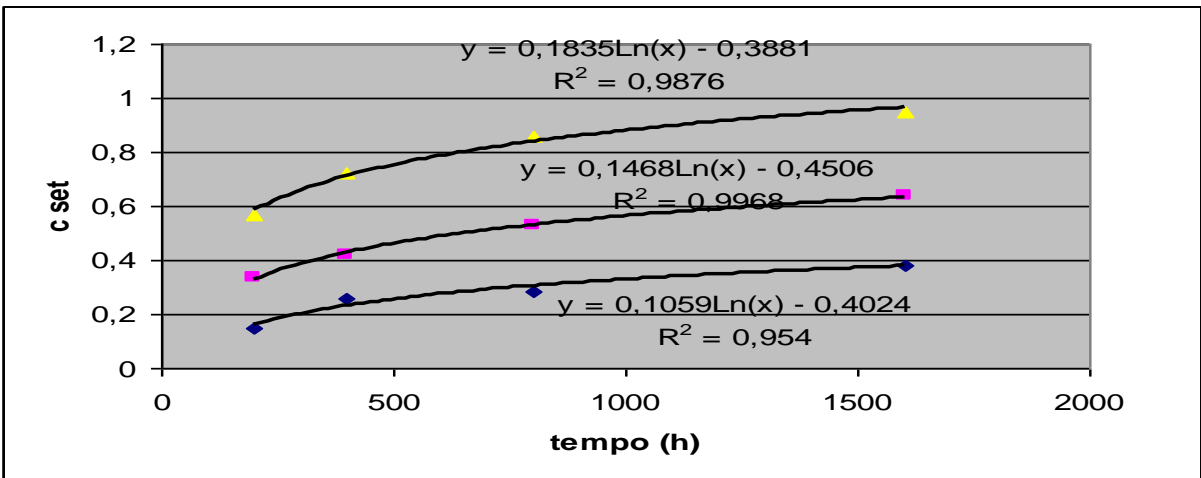
4.13 compression set vs tempo di esposizione per punto tre della membrana 7.148.150



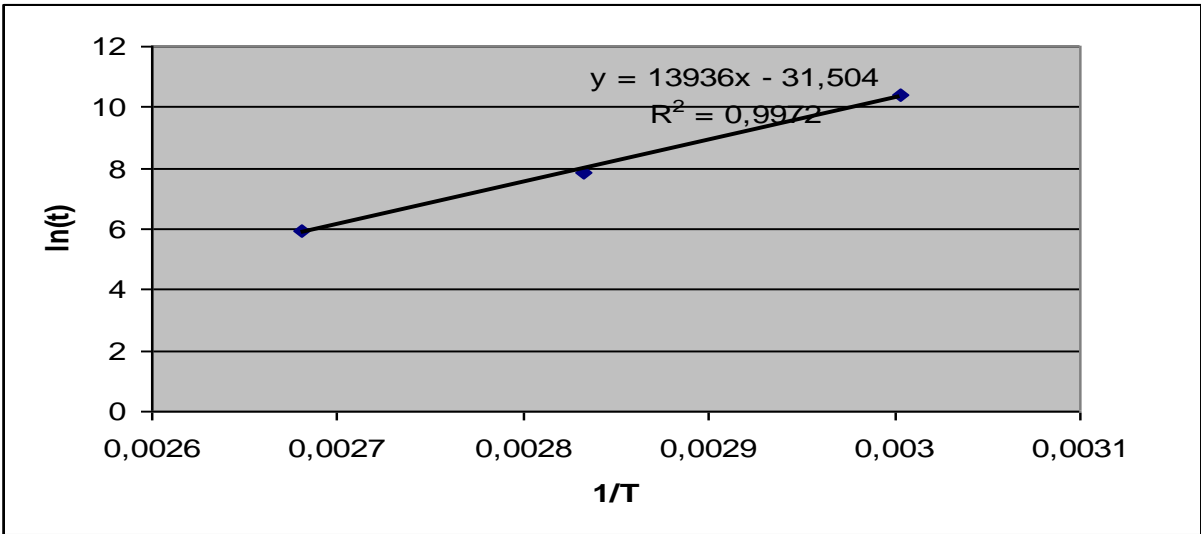
4.14 retta interpolante per il punto tre della membrana 7.148.150



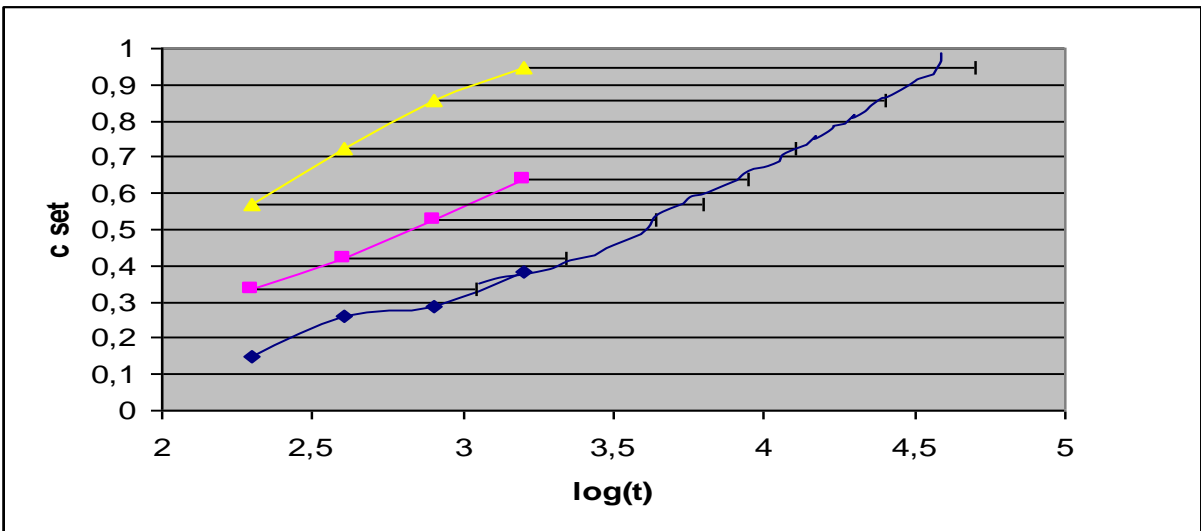
4.15 master curve per il punto tre della membrana 7.148.150



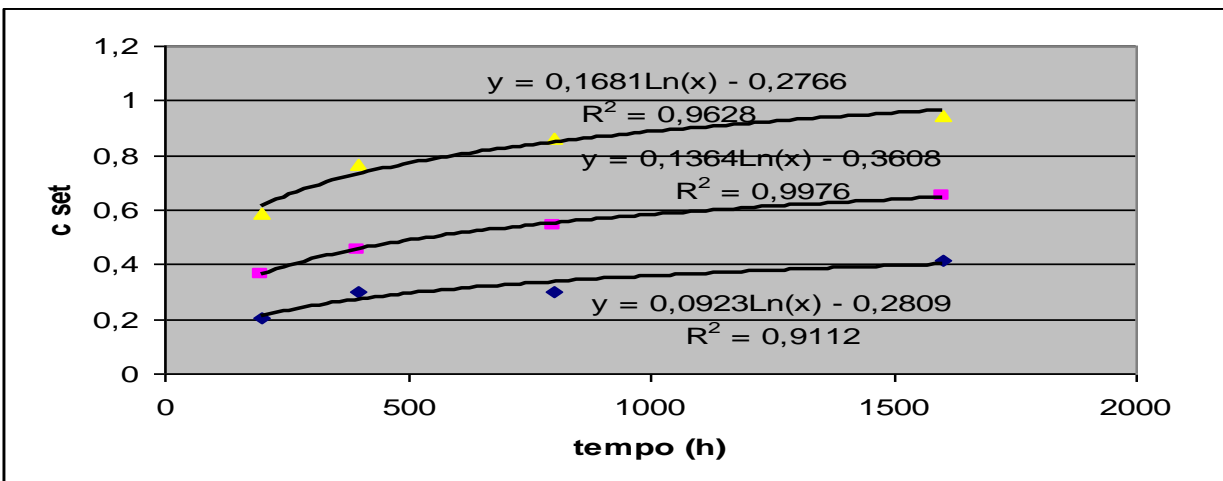
4.16 tension set vs tempo di esposizione per il foro uno della membrana 7.148.150 a 1,00mm



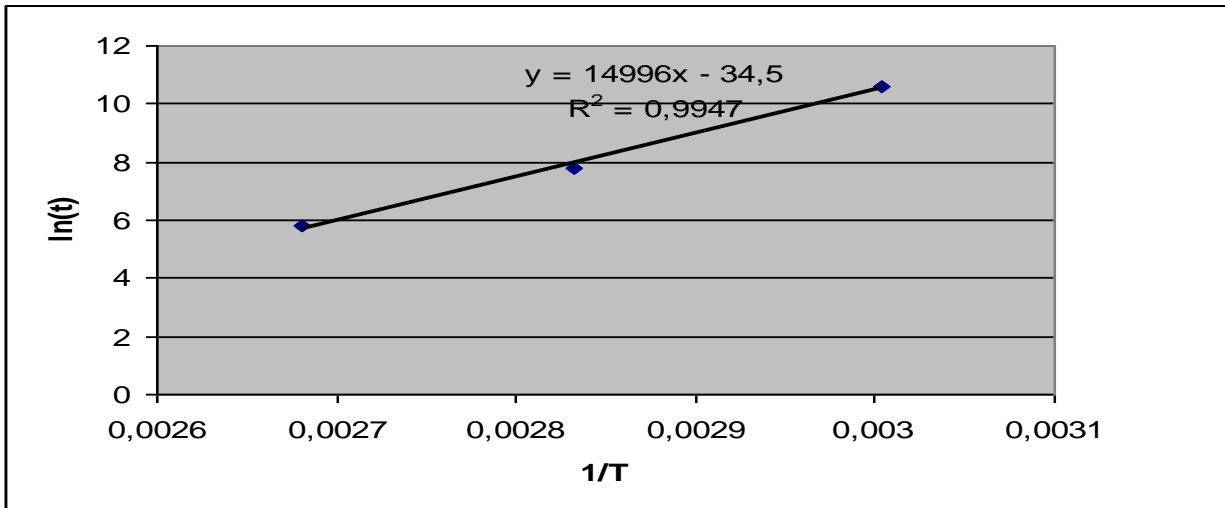
4.17 retta interpolante per il foro uno della membrana 7.148.150 a 1,00mm



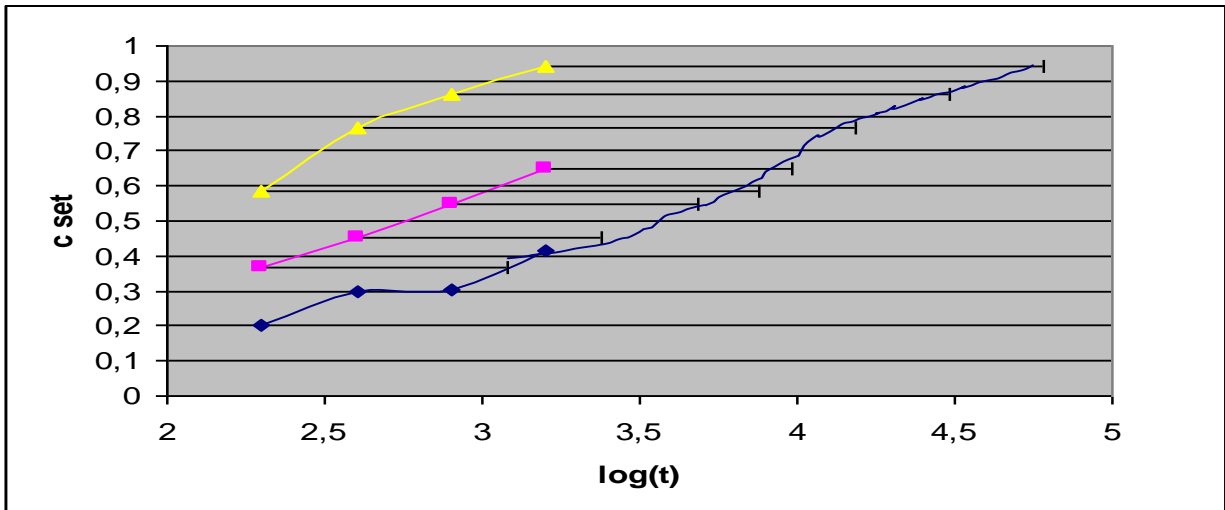
4.18 master curve per il foro uno della membrana 7.148.150 a 1,00mm



4.19 tension set vs tempo di esposizione per il foro uno della membrana 7.148.150 a 1,05mm



4.20 retta interpolante per il foro uno della membrana 7.148.150 a 1,05mm



4.21 master curve per il foro uno della membrana 7.148.150 a 1,05mm

CAPITOLO 5

Elaborazione dati e analisi statistica

Ciò che è interessante indagare ora, e questo rappresenta lo scopo iniziale del tirocinio, è, tramite le due metodologie, valutare il tempo di vita all'interno dell'intervallo selezionato (60 -100°C) e ad una temperatura ambiente molto inferiore di quella del range, tenendo sempre presente che, essendo essa un'estrapolazione distante dalle misure sperimentali, non può essere accolta come misura precisa del tempo di vita, ma semplicemente come una previsione statistica non scevra di errori sia causati dall'esperimento sia dovuti all'estrapolazione fuori

range. Ciò che cerchiamo è la vita utile per tutti i componenti, ma soprattutto per la parte di compressione del componente 7.148.150 si vuole vedere se essa è omogenea e se la vita utile è conforme agli standard aziendali, poiché, come illustrato nell'introduzione si sospetta che non sia né a norma né a compressione omogenea.

Richiamando quanto detto ai capitoli **3.3** e **3.4**, per il metodo di Arrhenius a partire dall'equazione logaritmica alle varie temperature si può interpolare il valore di tempo che comporterebbe un compression set o tension set del 70% e successivamente si costruisce il plot del logaritmo del tempo in funzione del reciproco della temperatura in Kelvin. Per il metodo WLF si calcolino per ogni caso i valori di c1 e c2 che sostituiti nell'equazione di WLF daranno come risultato il valore del fattore di scostamento.

I risultati raccolti vengono ora illustrati in una tabella riassuntiva e si rimanda ai capitoli **3.3** e **3.4** per quanto riguarda la modalità di ottenimento dei seguenti risultati.

posizione	temperatura (°C)	ARRHENIUS (h)	WLF (h)
1	25	51817414	1145502
	60	70991	22387
	80	1114	1230
	100	140	178
2	25	4204606	1256013
	60	18768	23988
	80	1113	1349
	100	128	214
3	25	23185872	1134995
	60	48262	21877
	80	1164	1288
	100	146	199

Vita utile della guarnizione 7.148.151 con spessore 2 mm

posizione	temperatura (°C)	ARRHENIUS (h)	WLF (h)
1	25	83325672	1288103
	60	111859	25118
	80	1164	1279
	100	192	255
2	25	19951979	1621692
	60	48947	31623
	80	1185	1513
	100	168	251
3	25	26349497	1023211

	60	55543	19952
	80	1116	2495
	100	163	316

Vita utile della guarnizione 7.148.151 con spessore 1.85 mm

posizione	temperatura (°C)	ARRHENIUS (h)	WLF (h)
1	25	90934589	101318
	60	232164	36307
	80	3676	2570
	100	754	575
2	25	31305	55726
	60	2158	1995
	80	516	660
	100	172	501
3	25	1655095	163870
	60	12918	6309
	80	673	692
	100	134	126

Vita utile della membrana 7.148.150 secondo compression set

posizione	temperatura (°C)	ARRHENIUS (h)	WLF (h)
1	25	4231642	312940
	60	33183	12589
	80	2537	1819
	100	376	398
2	25	79319399	410934
	60	140646	15849
	80	2488	2089
	100	349	316
3	25	7541307	410907

	60	41860	15488
	80	2363	2818
	100	337	389

Vita utile della membrana 7.148.150 secondo tension set con diametro 1,00mm

posizione	temperatura (°C)	ARRHENIUS (h)	WLF (h)
1	25	7438261	200026
	60	41246	10002
	80	2385	1660
	100	333	263
2	25	6244204	279613
	60	37888	12303
	80	2145	1950
	100	328	324
3	25	1784024	257660
	60	21118	12883
	80	2127	2570
	100	356	355

Vita utile della membrana 7.148.150 secondo tension set con diametro 1,05mm

Ricordo che tra i miei obiettivi iniziali vi era, oltre alla stima della vita utile, vedere se la risposta a compressione era uniforme all'interno dei provini o se presentava disomogeneità, poiché una pressione disomogenea a lungo andare può provocare degradi più repentini laddove essa sia maggiore provocando perdite. Nell'ambito della statistica inferenziale esiste un potente mezzo per valutare se la risposta è omogenea in funzione di un fattore generico, quale la posizione, e tale analisi statistica è l'ANOVA.

5.1 ANOVA ad una via

Questo metodo inferenziale permette di generalizzare ciò che viene osservato in un campione e riportarlo alla popolazione di riferimento di cui il campione fa parte. Tutte le tecniche inferenziali hanno quest'obiettivo: estendere alla popolazione infinita ciò che viene visto per

un campione limitato. Tutte le analisi statistiche inferenziali si basano su ipotesi e, per ogni analisi, esistono due tipi di ipotesi mutuamente esclusive: H_0 cioè l'ipotesi nulla o di partenza e H_1 cioè l'ipotesi alternativa.

Nel caso dell'ANOVA (ANalysis Of VAriance), in cui come suddetto si valuta una determinata risposta in funzione di un fattore, l'ipotesi iniziale è che la media delle misurazioni sia omogenea; chiaramente l'ipotesi alternativa è che almeno una media è differente dalle altre.

Ciò che è importante capire è quando l'ipotesi nulla viene confermata o quand'essa viene rifiutata. Innanzitutto è fondamentale ricordare che trattandosi di statistica l'accettazione o il rifiuto di un ipotesi non sarà mai sicura al 100%, ma è possibile creare degli intervalli di accettazione o rifiuto con una confidenza del 95% di fare la scelta giusta. Per discernere tra le due ipotesi ci sono sostanzialmente due metodi equivalenti. Il primo riguarda gli intervalli appena citati, cioè si costruiscono degli intervalli tramite funzioni statistiche (e.g Z, t di student, F...) per la regione di accettazione e di rifiuto sulla base del limite di confidenza (95%), successivamente si calcolano i valori limite di quest'intervallo e, una volta raccolti i dati, si calcola tramite la stessa funzione il valore della statistica per il campione e si valuta se esso cade all'interno della zona di accettazione o di rifiuto dell'ipotesi nulla. Il secondo metodo, che è quello che interesserà la trattazione in esame discerne tramite un valore statistico chiamato p-value, questo metodo è quello che è usato dai software statistici quali STATGRAPHICS, di cui farò uso per la mia analisi, e sostanzialmente esso rappresenta l'area sottesa al grafico della distribuzione statistica compresa tra il valore della media campionaria e più infinito. Se esso sarà maggiore di uno meno il limite di confidenza allora non potrò rifiutare l'ipotesi nulla, in caso contrario l'ipotesi nulla andrà rifiutata.

Dopo quest'introduzione è necessario entrare nel vivo dell'ANOVA esplicitando l'ipotesi nulla e l'alternativa; H_0 rappresenta il fatto che la media campionaria del compression set fatta sui tre punti di ogni campione sia uguale, ovviamente H_1 rappresenta il fatto che essa sia diversa.

I dati utilizzati sono quelli raccolti durante l'esperienza in SIT ed in seguito saranno riportati solo i risultati significativi dell'analisi statistica, in quanto la mole di dati numerici raccolti non avrebbe apportato alcun beneficio alla trattazione.

5.2 Risultati ANOVA

Le analisi della varianza saranno tre: una per il compression set alla guarnizione 7.148.151, una per il compression set alla membrana 7.148.150 ed una per il tension set alla stessa.

5.2.1 Compression set alla guarnizione 7.148.151

Tabella ANOVA per c set per posizione

<i>Sorgente</i>	<i>Somma dei quadrati</i>	<i>G.l.</i>	<i>Media dei quadrati</i>	<i>Rapporto F</i>	<i>P-value</i>
Tra i gruppi	0,00218433	2	0,00109217	2,55	0,0826
Intra-gruppo	0,0449117	105	0,00042773		
Totale (Corr.)	0,047096	107			

Poiché il p-value è maggiore di uno meno il livello di confidenza ($1 - 0,95 = 0,05$) non posso rifiutare l'ipotesi nulla cioè non vi è differenza di compressione tra le posizioni del campione.

5.2.2 Compression set alla membrana 7.148.150

Tabella ANOVA per c set per posizione

<i>Sorgente</i>	<i>Somma dei quadrati</i>	<i>G.l.</i>	<i>Media dei quadrati</i>	<i>Rapporto F</i>	<i>P-value</i>
Tra i gruppi	0,16114	2	0,08057	78,72	0,0000
Intra-gruppo	0,0399189	105	0,00102356		
Totale (Corr.)	0,201059	107			

Poiché il p-value è minore di uno meno il livello di confidenza ($1 - 0,95 = 0,05$) devo rifiutare l'ipotesi nulla cioè vi è differenza di compressione tra le posizioni del campione. Effettuando un test dei range multipli per verificare tra quali posizioni vi è una differenza significativa emerge che la compressione al punto due è maggiore della compressione al punto tre che a sua volta è maggiore della compressione al punto uno.

5.2.3 Tension set alla membrana 7.148.150

Tabella ANOVA per t set per posizione

<i>Sorgente</i>	<i>Somma dei quadrati</i>	<i>G.l.</i>	<i>Media dei quadrati</i>	<i>Rapporto F</i>	<i>P-value</i>
Tra i gruppi	0,000514335	2	0,000257168	0,52	0,5966
Intra-gruppo	0,0281218	105	0,000493365		
Totale (Corr.)	0,0286361	107			

Poiché il p-value è largamente maggiore di uno meno il livello di confidenza ($1 - 0,95 = 0,05$) non posso rifiutare l'ipotesi nulla cioè non vi è differenza di compressione tra le posizioni del campione.

CAPITOLO 6

Conclusioni

Lo scopo principale dell'esperienza era quello di determinare, per varie temperature di esposizione, la legge che lega il degrado delle caratteristiche del materiale con il tempo di esposizione per valutarne la vita utile. Sono stati utilizzati i metodi di Arrhenius e di WLF su componenti in gomma che hanno subito invecchiamento conseguendo i risultati riportati in tabella 4.1.

Se si analizzano i risultati è possibile focalizzare l'attenzione su alcuni aspetti.

Innanzitutto, com'era lecito aspettarsi, un aumento di temperature unito ad un aumento di tempo di permanenza accelerano notevolmente il degrado di ogni provino testato.

È di particolare interesse sottolineare il fatto che, come si vede in tabella 4.1, il valore della stima di vita utile mediante il metodo di Arrhenius è notevolmente maggiore rispetto alla stima col modello WLF a basse temperature e ciò è dovuto, come si evince dai paragrafi **3.3** e **3.4**, ad una differenza di caratteristiche indagate dai vari metodi. Per cui si può affermare che a basse temperature l'effetto principale sul degrado è di tipo fisico, perciò governato da fenomeni di scorrimento visco-elastico, mentre ad alte temperature i calcoli danno come risultato un valore di vita utile praticamente uguale, indice del fatto che sia il rilassamento visco-elastico sia la componente chimica influiscono sullo stato di compressione; e ciò è in linea su quanto si legge dalla scheda tecnica in cui il range di utilizzo della membrana va da -20°C a 80°C.

Come già anticipato al capitolo **5** il valore di vita utile ad una temperatura ambiente non deve essere interpretato come un dato sperimentale, ma piuttosto come un'estrapolazione non scevra di errori. La misura deve dunque rappresentare una stima, un'idea, una previsione di quanto potrebbe accadere ad una temperatura distante dal range sperimentale.

Veniamo ora al secondo problema a cui ero interessato ovvero vedere se lo stato tensionale risultava omogeneo o meno soprattutto per la membrana 7.148.150 posta in compressione, dal momento che si sospettava che le perdite viste sperimentalmente (le cui conseguenze sono visibili in figura 1.4) fossero dovute ad un problema di eccessiva e/o non omogenea compressione.

Dai risultati inferenziali dell'ANOVA ad una via è possibile affermare che per la membrana 7.148.151 e per i fori della membrana 7.148.150 lo stato tensionale è omogeneo in tutti i punti e ciò mi consente di affermare con una confidenza del 95% che non esistono problemi di disomogeneità di compressione. Inoltre per esperimenti futuri non sarà necessario tener conto di tre punti differenti o di tre fori differenti per i provini sopraindicati, dal momento che la risposta è la stessa e sarà indifferente sia dalla posizione che dal provino.

Risultati totalmente differenti ho ottenuto dall'ANOVA sui calcoli del compression set per la membrana 7.148.150; infatti con una confidenza del 95% posso dire che vi è una disomogeneità di compressione ben marcata tra le tre posizioni e ciò ha fondamentalmente due conseguenze. La prima, marginale, è che se in futuro l'azienda vorrà svolgere

accertamenti sulla membrana dovranno essere prese in considerazione le misure prese in tutti e tre i punti; la seconda, di fondamentale importanza, è che la disomogeneità di compressione è evidente e la compressione stessa è elevata al punto tale che in corrispondenza del punto due e tre i valori di vita utile calano drasticamente rispetto a tutti gli altri valori misurati.

In definitiva le perdite di cui si faceva riferimento poc'anzi sono in parte causate da un problema di compressione. Un'ipotesi del motivo di una così grande diversità di compressione potrebbe essere dovuta ad un problema del disegno del contatore; infatti se si presta attenzione alla figura 1.4 si nota che in prossimità della membrana vi è un foro tramite il quale il corpo in cui circola gas verrà attaccato all'elettronica; esso è stampato direttamente sulla piastra metallica e la deformazione del metallo in quel punto può provocare problemi alla membrana nel suo alloggio, perciò la soluzione potrebbe essere quella di ridurre il foro, spostare il foro o la membrana o cambiare tipo di attacco al corpo elettronico.

Riferimenti bibliografici

[1] Materiale fornito dall'azienda SIT la Precisa.

[2] *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*, dispensa delle lezioni 2011-2012, corso tenuto dalla professoressa Brusatin Giovanna.

[3]A. Gennaro, *Materie Plastiche: testing fisico-meccanici*, Milano, Biblioteca Tecnica Hoepli, 2008.

[4] B. Rogers, *Rubber compounding (chemistry and applications)*, USA , Marcel Dekker, 2004, pp.107-118.

[5]E. Baur, S. Brinkmann, T. Osswald, E. Schmachtenberg, *Manuale delle materie plastiche*, 10° edizione, Milano, Tecniche nuove, 2009.

[6] K. Nagdi, *Rubber as an engineering material: guideline for users*, Oxford , Hanser, 1992, pp.113-118, 190-191.

[7]A. Brent Strong, *Plastics/ Materials and processes*, 3° edizione, , Prentice Hall, 2005, pp. 95,137,346.

[8] A.N. Gent, *Engineering with rubber how to design rubber component*, 2° edizione, Monaco di Baviera ,Hanser, 2001.

[9] D. Montgomery, *Progettazione ed analisi degli esperimenti*, Tempe Arizona, Mc Graw-Hill, 2005

[10] www.tecnogomma.eu

[11] www.insa.com.mx